

(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2004-196802

(P2004-196802A)

(43) 公開日 平成16年7月15日(2004.7.15)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

A 6 1 K 7/00

A 6 1 K 7/00

J

4 C 0 8 3

A 6 1 K 7/021

A 6 1 K 7/021

A 6 1 K 7/025

A 6 1 K 7/025

A 6 1 K 7/027

A 6 1 K 7/027

A 6 1 K 7/032

A 6 1 K 7/032

審査請求 有 請求項の数 22 O L (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-417359 (P2003-417359)

(22) 出願日 平成15年12月15日 (2003.12.15)

(31) 優先権主張番号 0215858

(32) 優先日 平成14年12月13日 (2002.12.13)

(33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 391023932

ロレアル

LOREAL

フランス国パリ, リュ ロワイヤル 1 4

(74) 代理人 100109726

弁理士 園田 吉隆

(74) 代理人 100101199

弁理士 小林 義教

(72) 発明者 ナタリー ムジャン

フランス国 7 5 0 1 1 パリ, リュ テ

イトン 1 8

Fターム(参考) 4C083 AD011 AD021 AD022 AD071 AD091

AD092 CC12 CC13 CC14 CC19

CC28 CC32 CC33 CC36 CC38

DD21 DD23 DD27 DD41 EE07

(54) 【発明の名称】 傾斜特性コポリマーを含有する化粧品又は皮膚用組成物と該ポリマーを用いたメイクアップ又は手入れ美容方法

(57) 【要約】

【課題】 所望の化粧品特性をもたらしながら処方物中での偏析の問題を生じない特殊なポリマーを含む化粧品又は皮膚用組成物並びにこのような組成物を用いたケラチン物質のメイクアップ又は手入れ方法を提供する。

【解決手段】

少なくとも二の異なるモノマーを含むと共に 2. 5 以下、好ましくは 1. 1 ~ 2. 3、特に 1. 1 5 ~ 2. 0、更には 1. 2 ~ 1. 9 又は 1. 8 の質量多分散性指標 (I p) を示す少なくとも一の傾斜特性コポリマーを化粧品又は皮膚用組成物に配合し、ケラチン物質のメイクアップ又は手入れに用いる。好ましくは傾斜特性コポリマーの重量平均分子量は 5 0 0 0 g / m o l ~ 1 0 0 0 0 0 0 g / m o l、数平均分子量は、5 0 0 0 g / m o l ~ 1 0 0 0 0 0 0 g / m o l である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも二の異なるモノマーを含むと共に 2.5 以下、好ましくは 1.1 ~ 2.3、特に 1.15 ~ 2.0、更には 1.2 ~ 1.9 又は 1.8 の多分散度 (I_p) を示す少なくとも一の傾斜特性コポリマーを含む化粧品又は皮膚用組成物。

【請求項 2】

傾斜特性コポリマーの重量平均分子量が、5000 g/mol ~ 1000000 g/mol、特に 5500 g/mol ~ 800000 g/mol、より好ましくは 6000 g/mol ~ 500000 g/mol である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

傾斜特性コポリマーの数平均分子量が、5000 g/mol ~ 1000000 g/mol、特に 5500 g/mol ~ 800000 g/mol、より好ましくは 6000 g/mol ~ 500000 g/mol である請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

上記コポリマーは、ポリマー鎖上の正規化された位置 x が如何なるものであれ、鎖にそってモノマー M_i を見出す確率がゼロではない少なくとも一のモノマー M_i を全てのポリマー鎖が有するものである請求項 1 ないし 3 の何れか 1 項に記載の組成物。

【請求項 5】

上記コポリマーは、溶出液容量の関数としてポリマーの割合を示す液体吸着クロマトグラフィー (LAC) の曲線において、「 $V^{1/2}_{min}$ 」を曲線の間の高さの溶出液容量の最小値とし、「 $V^{1/2}_{max}$ 」を曲線の間の高さの溶出液容量の最大値とした場合に ($V^{1/2}_{max} - V^{1/2}_{min}$) なる差が 3.5 以下、特に 1 ~ 2.8、好ましくは 1.2 ~ 2.5 である請求項 1 ないし 4 の何れか 1 項に記載の組成物。

【請求項 6】

傾斜特性コポリマーは、それぞれが最終コポリマーに対して 1 ~ 99 重量%の割合、特に 2 ~ 98 重量%の割合、好ましくは 5 ~ 95 重量%の割合で存在する少なくとも二の異なるモノマーを含む請求項 1 ないし 5 の何れか 1 項に記載の組成物。

【請求項 7】

傾斜特性コポリマーは、コポリマーの全重量に対して 1 ~ 99 重量%の割合、特に 2 ~ 70 重量%の割合、好ましくは 5 ~ 50 重量%、又は更には 10 ~ 30 重量%の割合で存在しうる、少なくとも一の親水性モノマー又は親水性モノマー混合物を含む請求項 1 ないし 6 の何れか 1 項に記載の組成物。

【請求項 8】

傾斜特性コポリマーは、ホモポリマーが 20℃以下、特に -150℃ ~ 20℃、さらには -130℃ ~ 18℃、より好ましくは -120℃ ~ 15℃の T_g を有する少なくとも一のモノマー、又は該モノマーの混合物を含む請求項 1 ないし 7 の何れか 1 項に記載の組成物。

【請求項 9】

ホモポリマーが $T_g \leq 20^\circ\text{C}$ であるモノマーが、コポリマーの全重量に対して 1 ~ 99 重量%、特に 10 ~ 90 重量%、好ましくは 20 ~ 80 重量%、又は更には 50 ~ 75 重量%の割合で存在する請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

傾斜特性ポリマーが、
 — (メタ)アクリル酸 C1-C4 アミノアルキル誘導体、特に (メタ)アクリル酸 N,N-ジ(C1-C4)アルキルアミノ (C1-C6)アルキル類、例えばメタクリル酸 N,N-ジメチルアミノエチル (MADAME) 又はメタクリル酸 N,N-ジエチルアミノエチル (DEAMEA) ;
 — C1-C4 N,N-ジアルキル (メタ)アクリルアミド類、場合によっては C1-C6 アミノアルキル、例えば N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド (DMAPA) 又は N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド (DMA

10

20

30

40

50

PMA) ;

- C₁-C₈ ジアルキルジアリルアミン類、例えばジメチルジアリルアミン ;
- ビニルアミン ;
- ビニルピリジン類、特に 2-ビニルピリジン又は 4-ビニルピリジン ;

並びにそれらの無機酸又は有機酸との塩、又はそれらの第 4 級化形態 ;

- カルボン酸、特にモノ-又はジカルボン酸、エチレン性酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸 ;
- ビニル結合を担持する無水カルボン酸、例えば無水マレイン酸 ;
- エチレン性スルホン酸、例えばスチレンスルホン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸、及びそれらの塩 ;
- ビニル安息香酸、ビニルホスホン酸及びそれらの塩 ;
- アクリロイルオキシ-3-スルホプロピルのカリウム塩、又は次の式 :



の化合物 ;

- 不飽和カルボン酸のアミド類、例えばアクリルアミド又はメタクリルアミド及びそれらの N 置換誘導体、例えば C₁-C₄ N-アルキル(メタ)アクリルアミド類、例えば N-メチルアクリルアミド ; 又は C₁-C₄ N,N-ジアルキル(メタ)アクリルアミド類、例えば N,N-ジメチルアクリルアミド ;

- (メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル、特にアルキル基が 2~4 の炭素原子を有するもの、特に(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル ;

- アルキル、ホスファート、ホスホナート又はスルホナート基が、それらの末端官能基に置換された又は置換されていないグリコール又はポリエチレングリコール(5~100 EO)の(メタ)アクリラート類、例えばグリセロールアクリラート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリラート(8 又は 12 EO) ; ヒドロキシポリエチレングリコール(メタ)アクリラート ;

- (メタ)アクリル酸アルコキシアルキル、例えば(メタ)アクリル酸エトキシエチル ;

- 多糖類の(メタ)アクリラート、例えばスクロースアクリラート ;

- ビニルアミド類、例えばビニルアセトアミド ; 場合によっては環状の、特にビニルラクタム類、例えば N-ビニルピロリドン又は N-ビニルカプロラクタム ;

- ビニルエーテル、例えばビニルメチルエーテル ;

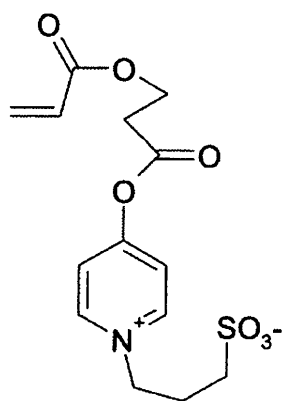
- メタクリルアミドプロポキシトリメチルアンモニウムベタイン ;

- N,N-ジメチル-N-メタクリルオキシエチル-N-(3-スルホプロピル)アンモニウムベタイン ;

- 3-メタクリロイルエトキシカルボニルピリジニウム ;

- 次の式 :

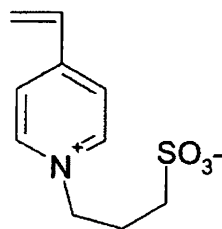
【化 1】



の化合物 ;

— 次の式：

【化 2】



10

の 4-ビニルピリジニウムスルホプロピルベタイン；

から選択される少なくとも一の親水性モノマーを含む請求項 1 ないし 9 の何れか 1 項に記載の組成物。

【請求項 1 1】

傾斜特性コポリマーが、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリラート(MADAME)、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、スチレンスルホン酸、アクリルアミドプロパン
スルホン酸、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド(DMAPMA)；スチレンスルホ
ナート、ヒドロキシエチルアクリラート、グリセロールアクリラート、メタクリル酸エト
キシエチル、アクリル酸エトキシエチル、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリ
ラート(8又は12EO)、ヒドロキシポリエチレングリコール(メタ)アクリラート；N-
ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリ
ルアミドから選択される少なくとも一の親水性モノマーを含む請求項 1 ないし 10 の何れか
1 項に記載の組成物。

20

【請求項 1 2】

傾斜特性コポリマーが、加水分解後に(メタ)アクリル酸を生じる(メタ)アクリル酸 C 1
-C 4 アルキル類、例えば(メタ)アクリル酸tert-ブチル又は(メタ)アクリル酸エチルから
選択される少なくとも一のモノマーを含む請求項 1 ないし 11 の何れか 1 項に記載の組成
物。

【請求項 1 3】

傾斜特性コポリマーが、そのホモポリマーが 20℃以下のTgを持つ少なくとも一のモノ
マーであって、

30

— エチレン、イソプレン及びブタジエン等の、2～10の炭素原子を有するエチレン性
炭化水素；

— 式 $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}_1$ のアクリラート類で、ここで R_1 が飽和又は不飽和、直鎖
状又は分枝状で1～12の炭素原子を有する、tert-ブチル基を除く炭化水素基で、O、
N、S、Si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もので、さ
らにアルキル基が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
る一又は複数の置換基により置換されていてもよいもの；

R_1 は、また、 $x=0$ 又は1、 R'' =飽和又は不飽和、直鎖状又は分枝状で1～12の
炭素原子を有する炭化水素基、 $n=5\sim100$ 及び $\text{R}'''=\text{H}$ 又は CH_3 である、 $-(\text{R}'')$
 $\times-(\text{OC}_2\text{H}_4)_n-\text{OR}'''$ 基であってもよいもの；

40

— 式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}_2$ のメタクリラート類で、ここで R_2 は飽和又は不
飽和、直鎖状又は分枝状で3～12の炭素原子を有する炭化水素基で、O、N、S及びS
i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ものを表し、さらに該
アルキル基はヒドロキシル基及びハロゲン原子(Cl、Br、I又はF)から選択される一
又は複数の置換基により置換されていてもよく； R_2 は、また、 $x=0$ 又は1、 R'' =飽
和又は不飽和、直鎖状又は分枝状で1～12の炭素原子を有する炭化水素基、 $n=5\sim1$
00及び $\text{R}'''=\text{H}$ 又は CH_3 である、 $-(\text{R}'')$ $\times-(\text{OC}_2\text{H}_4)_n-\text{OR}'''$ 基であっても
よいもの；

50

- 不飽和の C₁-C₁₂カルボン酸アミドの N-又は N,N-置換誘導体、特に C₁-C₁₂ N-アルキル(メタ)アクリルアミド、例えば N-オクチルアクリルアミド；
- 式 R₃-CO-O-CH=CH₂ のビニルエステルで、R₃ が直鎖状又は分枝状で 2～12 の炭素原子を有するアルキル基を示すもの、特にプロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、エチルヘキサン酸ビニル、ネオノナン酸ビニル及びネオドデカン酸ビニル；
- 1～12 の炭素原子を有するビニルアルキルエーテル、例えばビニルメチルエーテル及びビニルエチルエーテル；

から選択されるモノマーを含む請求項 1 ないし 12 の何れか 1 項に記載の組成物。

【請求項 14】

傾斜特性コポリマーは、ホモポリマーが 20℃以下の T_gを有する少なくとも一のモノマーで、

- イソプレン及びブタジエン；
- アクリル酸メチル、エチル、イソブチル、n-ブチル、エチルヘキシル、メトキシエチル、エトキシエチル及びヒドロキシポリエチレングリコール；
- メタクリル酸エトキシエチル、ヘキシル、エチルヘキシル及びヒドロキシポリエチレングリコール；

— C₆-12 N-アルキル(メタ)アクリルアミド類、例えば N-オクチルアクリルアミド；

— 式 R₃-CO-O-CH=CH₂ のビニルエステルで、R₃ が直鎖状又は分枝状で 6～12 の炭素原子を有するアルキル基を表すもの、特にネオノナン酸ビニル及びネオドデカン酸ビニル；

から選択されるモノマーを含む請求項 1 ないし 13 の何れか 1 項に記載の組成物。

【請求項 15】

傾斜特性コポリマーが、そのホモポリマーが 20℃以上の T_gを有する少なくとも一のモノマーで、

— 式：CH₂=CH-R₄ のビニル化合物で、ここで R₄ はヒドロキシル基；-NH-C(O)-CH₃ 基；-OC(O)-CH₃ 基；C₃-C₈ シクロアルキル基；C₆-C₂₀ アリール基；C₇-C₃₀ アラルキル基(C₁-C₄ アルキル基)；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する 4～12 鎖員の複素環基；ヘテロ環状アルキル(C₁-C₄ アルキル)基、例えばフルフリル基で；上記シクロアルキル、アリール、アラルキル、複素環又はヘテロ環状アルキル基は、O、N、S 及び P 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、直鎖状又は分枝状の 1～4 の炭素原子のアルキル基、ハロゲン原子及びヒドロキシ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く、さらに該アルキル基はヒドロキシル基及びハロゲン原子(Cl、Br、I 及び F)又は Si から選択される一又は複数の置換基により置換されていてもよいもの；

— 式：CH₂=CH-COOR₅ のアクリラート類で、ここで R₅ は tert-ブチル基；C₃-C₈ シクロアルキル基；C₆-C₂₀ アリール基；C₇-C₃₀ アラルキル基(C₁-C₄ アルキル基)；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する 4～12 鎖員の複素環基；ヘテロ環状アルキル基(C₁-C₄ アルキル)、例えばフルフリル基で；該シクロアルキル、アリール、アラルキル、複素環又はヘテロ環状アルキル基が、O、N、S 及び P 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、直鎖状又は分枝状の C₁-C₄ アルキル基、ハロゲン原子及びヒドロキシ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く、さらに該アルキル基はヒドロキシル基及びハロゲン原子(Cl、Br、I 及び F)又は Si から選択される一又は複数の置換基により置換されていてもよいもの；

— 式：CH₂=C(CH₃)-COOR₆ のメタクリラート類で、ここで R₆ は、直鎖状又は分枝状の 1～4 の炭素原子のアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル又はイソブチル基で、さらに該アルキル基がヒドロキシル基及びハロゲン原子(Cl、Br、I 及び F)又は Si から選択される一又は複数の置換基により置換されていてもよいもの；C₃-C₈ シクロアルキル基；C₆-C₂₀ アリール基；C₇-C₃₀ アラルキル基(C₁-C₄ ア

ルキル基)；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する4～12鎖員の複素環基；ヘテロ環状アルキル基(C₁-C₄アルキル)、例えばフルフリル基で；該シクロアルキル、アリール、アラルキル、複素環又はヘテロ環状アルキル基が、O、N、S及びP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、直鎖状又は分枝状の1～4の炭素原子のアルキル基、ハロゲン原子及びヒドロキシ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く、さらに該アルキル基はヒドロキシル基及びハロゲン原子(Cl、Br、I及びF)から選択される一又は複数の置換基により置換されていてもよいもの；

－ 式： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}')-\text{CO}-\text{NR}_7\text{R}_8$ の(メタ)アクリルアミド類で、R₇及びR₈は同一又は異なっており、水素原子又は直鎖状又は分枝状で1～12の炭素原子を有するアルキル基、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し、R'がH又はメチルを示すもの；

から選択されるモノマーを含む請求項1ないし14の何れか1項に記載の組成物。

【請求項16】

傾斜特性コポリマーは、そのホモポリマーが20℃以上のT_gを有する少なくとも一のモノマーで、

－ アクリル酸フルフリル、イソボルニル、tert-ブチル、tert-ブチルシクロヘキシル及びtert-ブチルベンジル；

－ メタクリル酸メチル、n-ブチル、エチル及びイソブチル；

－ スチレン、スチレンスルホナート；

－ 酢酸ビニル及びビニルシクロヘキサン；

から選択されるモノマーを含む請求項1ないし15の何れか1項に記載の組成物。

【請求項17】

傾斜特性コポリマーが、組成物の全重量に対して0.1～60重量%、好ましくは0.5～40重量%、特に1～35重量%、更には5～30重量%の量で存在する請求項1ないし16の何れか1項に記載の組成物。

【請求項18】

傾斜特性コポリマーが、溶解した形態、例えば水又は有機溶媒に溶解した形態、又は水性もしくは有機分散液の形態で存在する請求項1ないし17の何れか1項に記載の組成物。

【請求項19】

水；親水性又は親油性有機溶媒；動物性、植物性、鉱物性又は合成由来のロウ、ペースト状脂肪又は動物性、植物性、鉱物性又は合成由来のガム；動物性、植物性、鉱物性又は合成由来の炭化水素油；ヒドロキシル化エステル；ポリオールエステル；12～26の炭素原子を含むアルコール；部分的に炭化水素化及び／又はシリコン化されたフッ化油；シリコン油、例えば揮発性又は非揮発性で、直鎖状又は環状、室温で液状又はペースト状で、フェニル基を含みうるポリメチルシロキサン(PDMS)；室温で液状のケトン；室温で液状のプロピレングリコールエーテル；全体で3～8の炭素原子を有するエステル；室温で液状のエーテル；室温で液状のアルカン、室温で液状の芳香族環状化合物；室温で液状のアルデヒド；水溶性着色料、脂溶性着色料；微粉状着色物質；フィラー；皮膜形成ポリマー；ビタミン、増粘剤、ゲル化剤、微量元素、柔軟剤、金属イオン封鎖剤、香料、アルカリ化又は酸性化剤、保存料、日光遮蔽剤、界面活性剤、抗酸化剤、脱毛防止剤、抗皮膜剤、噴霧剤、セラミドから選択される少なくとも一の成分を含む請求項1ないし18の何れか1項に記載の組成物。

【請求項20】

懸濁液、分散液、溶液、ゲル、エマルション、特に水中油(O/W)型エマルション又は油中水(W/O)型エマルション、又は多相エマルション(W/O/W又はポリオール/O/W又はO/W/O)の形態、クリーム、ペースト、フォーム、小胞体分散液、特にイオン性及び／又は非イオン性脂質小胞体分散液、二相又は多相ローション、スプレー、パウダー、ペースト、特に柔らかいペーストの形態である請求項1ないし19の何れか1

10

20

30

40

50

項に記載の組成物。

【請求項 21】

メイクアップ組成物、特にファンデーション、ブラッシャー又はアイシャドウのような顔色用の製品；口紅又はリップケア製品のような唇用製品；抗くま製品；ブラッシャー、マスカラ、アイライナー；眉用メイクアップ製品、リップ又はアイペンシル；ネイルラッカー又はネイルケア製品のような爪用製品；ボディ用メイクアップ製品；毛髪用メイクアップ製品（ヘアーマスカラ又はラッカー）；顔、首、手又はボディの皮膚の保護、手入れのための組成物、特に皮膚にフレッシュな外観を付与しうる抗シワ又は抗疲労組成物；保湿又はトリートメント組成物；日光保護又は人工日焼け用組成物；ヘアケア製品、特に整髪又はヘアスタイリング用組成物；シャンプー、ゲル、セットローション、ブラッシングローション、固定化組成物及びスタイリング組成物、例えばラッカー又はスプレーの形態である請求項 1 ないし 20 の何れか 1 項に記載の組成物。

10

【請求項 22】

ケラチン物質、特にボディ又は顔の皮膚、爪、毛髪及び／又は睫毛をメイクアップし又はケアする美容方法において、請求項 1 ないし 21 の何れか 1 項に記載の化粧品組成物を上記物質に適用する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、好ましくは水及び／又は有機溶媒中に可溶性又は分散性である特別なコポリマー、特に両親媒性の傾斜特性コポリマーを含む新規な局所適用化粧品又は皮膚用組成物に関する。

20

【背景技術】

【0002】

化粧品の分野においては、毛髪、皮膚、睫毛又は爪のような問題のケラチン物質上に特に接着性又は皮膜形成性である付着物を得ることが可能な組成物を提供することを目的とすることがよくある。

特に、これらの組成物は色（メイクアップ又は毛髪着色用組成物）、光沢又はつや消しの外観（スキンケア又はメイクアップ組成物）、成形性(shaping)のような物理的性質（ヘアケア組成物、特にスタイリング用のもの）、ケア又は保護特性（ケア組成物、例えば保湿又は紫外線からの保護のためのもの）を提供する。

30

【0003】

一般に、化粧品付着物の良好な保持力と長く持続する品質並びに基体への良好な付着性が必要とされる。特に、上記付着物は、擦過のような機械的作用に耐え、他の物質との接触によって移ることがなく；水、汗、涙、雨、皮脂及び油への耐性に優れることが望ましい。これはメイクアップの場合、特に色と光沢が長く持続し色移りがないことが要求される口紅の場合；皮脂及び汗の分泌にもかかわらずできるだけ長く最初の顔色のマットな外観を維持しながら、提供される色が長く持続しなければならない、また非移り性であるファンデーション、アイシャドウ及びパウダーの場合に特にしかりである。更に、メイクアップ組成物はつけるのが快適でなければならない、またそのテクスチャーはべとついてはいけない。

40

【0004】

一つの組成物において、しばしば相反するこれらの性質の全てを調和させるために、一般に非常に異なった化学的性質を持ち、各ポリマーが所望の特性の一つをもたらす数種のポリマーの混合物が使用される。しかし、必ずしも相容性ではない異なった化学的性質を持つポリマーの混合物を使用すると、組成物中に偏析(demixing)の問題を生じうる。

ランダムポリマー、例えばモノマーのランダム混合による伝統的なラジカル重合によって得られた常套的なアクリルポリマーを使用するのでは、これらの問題に対して満足できる解決法は得られない。実際、従来から知られているランダムポリマーはポリマー鎖の組成に分散性を示し、それが原因で処方物中で偏析が生じる。

50

【発明の開示】

【0005】

本発明の目的は、所望の化粧品特性をもたらしながら処方物中での偏析の問題を生じない特殊なポリマーを含む化粧品又は皮膚用組成物を提案することによって従来技術の不具合を解消することにある。

本発明の一つの目的は、少なくとも二の異なるモノマーを含むと共に2.5以下、好ましくは1.1～2.3、特に1.15～2.0、更には1.2～1.9又は1.8の質量多分散性指標(I_p)(mass polydispersity index:多分散度又は分子量の多分散度)を示す少なくとも一の傾斜特性コポリマー(gradient copolymer)を含む化粧品又は皮膚用組成物である。

10

【0006】

本発明に係る傾斜特性コポリマー(又は傾斜ポリマー)は、組成の低分散性を示し、全ての鎖が実質的に同じ構造を持つので、それらは互いに融和性である;そのため、これらのコポリマーを含有する化粧品用組成物は、従来技術の組成物の不具合及び制約を示さない。

特に本発明に係るコポリマーは、有利なレオロジー特性を保持しながら、水又は有機溶媒媒質中に入れて容易に扱うことができるという利点をもたらす。

本発明に係るコポリマーは傾斜特性コポリマーであり、少なくとも二の異なるモノマーを含有し、低質量多分散性、好ましくは低組成分散性を有する。

【0007】

20

質量多分散性は、数平均分子量(M_n)に対する重量平均分子量(M_w)の比率に等しい、コポリマーの質量多分散性指標(I_p)を使用して例証することができる。

低質量分散性は、本発明に係るコポリマーの場合にしかりであるが、鎖長さがほぼ同一であることを反映している。

本発明に係る傾斜特性コポリマーは2.5以下、好ましくは1.1～2.3、特に1.15～2.0、更には1.2～1.9又は1.8の質量多分散性指標を有する。

更に、傾斜特性コポリマーの重量平均分子量は、好ましくは5000g/mol～100000g/mol、特に5500g/mol～80000g/mol、より好ましくは6000g/mol～50000g/molである。

傾斜特性コポリマーの数平均分子量は、好ましくは5000g/mol～100000g/mol、特に5500g/mol～80000g/mol、より好ましくは6000g/mol～50000g/molである。

30

重量平均分子量(M_w)及び数平均分子量(M_n)は、ゲル透過液体クロマトグラフィー(GPC)(溶出剤THF、検量線は直鎖状ポリスチレン標準を用いて作成、屈折率検出器)により決定される。

【0008】

また本発明に係る傾斜特性コポリマーは好ましくは低組成分散性を有する。これは、コポリマーの全ての鎖がほぼ同様の組成(すなわちモノマー連鎖)を有し、よって組成が均一であることを意味している。

コポリマーの全ての鎖が類似した組成を有していることを示すために、その分子量によってではなく、その極性によってコポリマー鎖を分離することを可能にする液体吸着クロマトグラフィー(すなわちLAC)を使用するのが好適である。その極性は、モノマーが既知の、その材料を構成しているポリマーの化学組成を反映している。

40

LAC技術を記述している文献、Macromolecules(2001), 34, 2667に言及できる。

組成多分散性は、特に液体吸着クロマトグラフィー(LAC)の曲線(溶出液容量の関数としてポリマーの割合を表した曲線)から定義することができる:「 $V^{1/2}_{min}$ 」を曲線の間中高さの溶出液容量の最小値を示すために使用し、「 $V^{1/2}_{max}$ 」を曲線の間中高さの溶出液容量の最大値を示すために使用した場合、($V^{1/2}_{max} - V^{1/2}_{min}$)なる差が3.5以下、特に1～2.8、より好ましくは1.2～2.5であるならば、組成多分散性は低いとみなされる。

50

【0009】

さらに、LAC曲線は次の式：

【数1】

$$y = \frac{A}{w\sqrt{\frac{\pi}{2}}} \times e^{-\frac{2(x-x_0)^2}{w^2}} + y_0$$

[上式中：

10

- x_0 はピーク中心の x (溶出液容量)の値であり、
 - w はガウス分布の標準偏差の2倍(すなわち 2σ)に等しいか、又は中間高さにおけるピーク幅の約0.849倍に相当し、
 - A はピークの下面積を表し、
 - y_0 は x_0 に対応する y の値である]
- のガウス曲線により定義することができる。

また組成分散性は、上述した w 値により定義することもできる。好ましくは、上記 w 値は1~3、特に1.1~2.3、さらに好ましくは1.1~2.0である。

【0010】

本発明に係る傾斜特性コポリマーは、リビング又は疑似リビング(pseudo-living)重合により得ることができる。

20

リビング重合は、モノマーが消失したときにのみポリマー鎖の成長が停止する重合であることが思い出される。数平均分子量(M_n)は転換に伴い増加する。アニオン重合がリビング重合の典型例である。このような重合により、結果として質量において低分散性を有するコポリマー、すなわち一般的に2未満の質量多分散性指標(I_p)を有するポリマーが得られる。

疑似リビング重合は制御ラジカル重合に関連している。

制御ラジカル重合の主な種類として以下のものを挙げることができる：

- ニトロキシド類により制御されるラジカル重合。特に、この重合のためのツールとその使用法について開示している国際公開第96/24620号及び国際公開第00/71501号、及びFischer(Chemical Reviews, 2001, 101, 3581)、Tordo及びGnanou(J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 5929)、及びHawker(J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 3904)により発表されている論文が参照されうる；
- 特に国際公開第96/30421号に開示されており、炭素-ハロゲン結合中への有機金属錯体の可逆的挿入により進行する、原子移動ラジカル重合；
- 仏国特許出願第2821620号、国際公開第98/01478号、国際公開第99/35177号、国際公開第98/58974号、国際公開第99/31144号及び国際公開第97/01478号、及びRizzardoら(Macromolecules, 1998, 31, 5559)による出版物に開示されているような、キサントゲン酸塩、ジチオエステル、トリチオカーボナート又はカルバマートタイプの硫黄誘導体により制御されるラジカル重合。制御ラジカル重合は、通常、成長種の消失に至る2次反応(停止又は移行反応)が、フリーラジカル制御剤により、成長反応と比較してかなり起こりにくいようにされた重合を意味する。この重合方法の欠点は、フリーラジカル濃度がモノマー中の濃度と比較して高くなった場合に、2次反応が再び決定的になり、質量の分布を広げる傾向があることである。

30

40

【0011】

これらの重合形態では、本発明の傾斜特性コポリマーのポリマー鎖は同時に成長し、よってそれぞれの瞬間に同比率のコモノマーを導入する。しかして、全ての鎖は同じ構造又は類似した構造を有し、よって組成について低分散性となる。またこれらの鎖は低い質量多分散性指標を有する。

傾斜特性コポリマーは、鎖の長さ方向に沿って、種々のモノマーの比率に変化するコポ

50

リマーである。モノマーのポリマー鎖における分布は、合成中のモノマーの相対濃度の変化に依存する。本発明のコポリマーは、ポリマー鎖に沿ったその濃度が、規則的又は予測可能に徐々に変化する少なくとも二の異なるモノマーを含有している。

これは、全てのポリマー鎖が、ポリマー鎖上の正規化位置 x にかかわらず、鎖に沿ってモノマー M_i と出会う可能性がゼロではない少なくとも一のモノマー M_i を有していることを意味する。

傾斜特性コポリマーを定義することができる特徴の一つは、重合の任意の瞬間において、全ての鎖に全てのモノマーの組合せが存在することである。よって、反応媒体において各モノマーの濃度は、重合に任意の瞬間において常にゼロではない。

【0012】

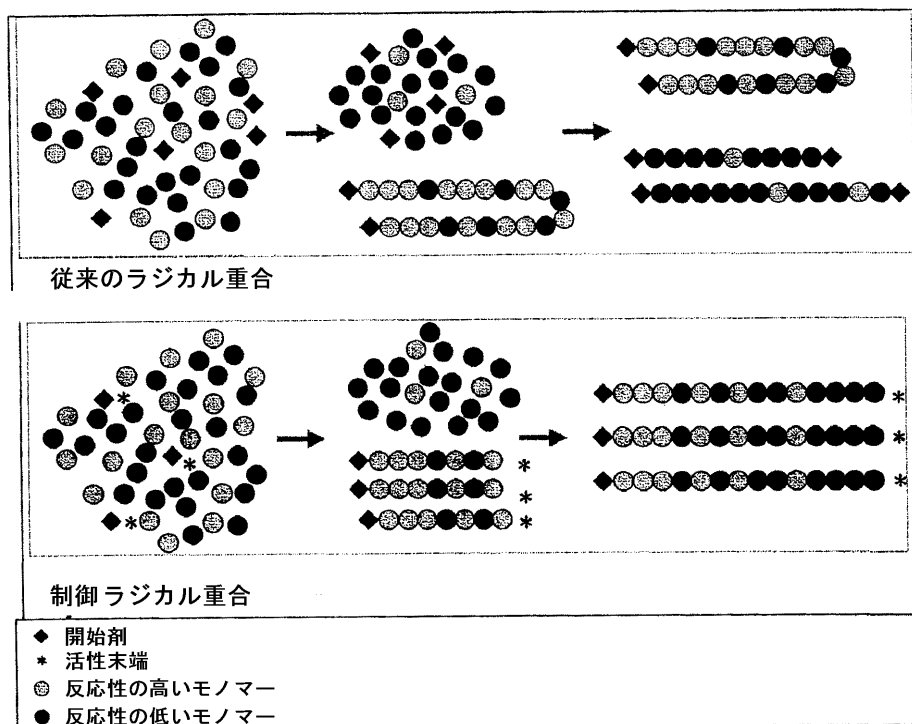
10

これにより、ポリマー鎖に沿ったモノマーの変化が規則的ではない通常のブロックポリマーと本発明のコポリマーを区別することができる；例えばA Bジブロックにおいては、Aブロック内において、他のモノマーBの濃度は常にゼロである。

ランダムポリマーの場合には、ポリマー鎖に沿ったモノマーの変化は、漸次的、規則的及び予測可能のいずれでもない。以下の図で例証されるように、2つのモノマーの一般的なラジカル重合により得られるランダムポリマーは、全ての鎖について同一ではないモノマー分布により、また全ての鎖に対して同一ではない該鎖の長さによっても、傾斜特性コポリマーとは区別される。

【化1】

20



30

40

【0013】

傾斜特性コポリマーの理論的記載については、次の刊行物を参照することができる：

T. Pakulaら, Macromol. Theory Simul., 5, 987-1006(1996)；

A. Aksimetievら, J. of Chem. Physics, 111, No.5；

M. Janco, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. (2000), 38(15), 2767-2778；

M. Zaremskiら, Macromolecules(2000), 33(12), 4365-4372；

K. Matyjaszewskiら, J. Phys. Org. Chem. (2000), 13(12), 775-786；

Gray, Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)(2000), 42(2), 337-338；

K. Matyjaszewskiら, Chem. Rev. (Washington, D.C.)(2001), 101(9), 2921-2990。

【0014】

50

傾斜特性コポリマーの中でも、天然の傾斜特性コポリマーと人工的な傾斜特性コポリマーとは区別することができる。

天然の傾斜特性コポリマーは、コモノマーの出発混合物からバッチ合成される傾斜特性コポリマーである。種々のモノマーの鎖中の分布はモノマーの相対的反応性と出発濃度から推定される法則に従う。生成物の最終特性を定めるのが出発混合物であるため、これらのコポリマーは傾斜特性コポリマーの最も単純なクラスを構成する。

人工的な傾斜特性コポリマーは、合成中にモノマー濃度が特別な手段によって変化させられるコポリマーである。この場合、モノマー混合物は、反応媒体中のモノマーの突然で不意の変化(最初の混合物からの除去又は少なくとも一の新しいモノマーの添加)により、別のものに変化する。そこの一又は複数のモノマーが完全に消失して、一又は複数の他のモノマーとなることさえ可能である。 10

【0015】

傾斜特性は、重合中にポリマーの化学組成を測定することにより、実験的に特徴付けられる。この測定は、任意の瞬間における種々のモノマー含有量の変化を測定することにより間接的に行われる。例えばNMR及びUV分光法により実施することができる。これは、リビング又は疑似リビング重合により調製されるポリマーでは、鎖の長さが転換率に線形に関係するからである。

重合中の種々の瞬間における重合溶液のサンプルを取り、各モノマーの含有量の差を測定することにより、組成の傾斜特性が測定される。

【0016】

鎖の組成の分布は、傾斜特性コポリマーにおいては狭い。特に、傾斜特性コポリマーのピークとそれぞれのホモポリマーのピークの間に重複はない。これは、従来のランダム重合においては、それぞれのホモポリマーのものを含む、異なる種類の鎖が共存しているのに対し、傾斜条件下で得られた物質は、同じ組成を有するポリマー鎖からなることを意味している。 20

【0017】

各コポリマーに特徴的なベクターにより、傾斜特性コポリマーを特徴付けることができる。

実際、与えられた化学組成により特徴付けられる無限数のポリマーが存在することを理解すると、ポリマーを特定するために鎖に沿ってモノマーの分布を記述することができる。これはいくつかの変数での記述を含む。このベクターは化学組成の空間の点である。 30

正確な用語では、Gはベクトルであり、その座標はポリマー鎖に沿ったモノマーの濃度である。これらの濃度は各モノマーの反応性係数の規則により定まり、よって合成中の遊離のモノマーの濃度に関連している：モノマーが反応混合物中でゼロ濃度ではない瞬間から、それはポリマー中においてもゼロ濃度ではない。

よって、組成の傾斜特性を定める次の関数G(x)により、傾斜特性コポリマーを特徴付けることができる：

【数2】

$$\vec{G}(x) = \sum [M_i](x)$$

40

[上式中：

— xはポリマー鎖における正規化された位置を示し、
— [M_i](x)はこの位置xにおける、モノマーM_iの相対濃度であり、mol%で表される]

【0018】

よって、関数G(x)は、傾斜特性コポリマーの組成を局所的に記述している。2つのコポリマーは全体的に等価な組成を有することができるが、モノマーの局所的な分布は非常に異なっており、よって異なる傾斜特性(gradients)を有する。

例えば、ジブロックAB(50/50)の場合、関数[A]はx=1/2まで1の値を有し 50

、その後は0である。

【0019】

傾斜特性を決定する因子は、一方では、溶媒と使用される合成法の種類(均質、分散)に主として依存する各モノマーの相対的反応係数(モノマー M_i に対して r_i と称される)であり、他方では各モノマーの出発濃度と重合中におけるモノマーの可能な添加である。

よって、例として、均質な重合系において、相対的反応係数 $r_1 = 0.418$ を有するスチレン(M_1)と $r_2 = 0.6$ を有するメタクリル酸(M_2)との傾斜特性コポリマーを考えると、スチレン及びメタクリル酸の出発濃度を変化させることにより、全く異なる構造の鎖を有する種々の傾斜特性コポリマーを得ることができる。

メタクリル酸の出発濃度が10重量%である場合、その末端においてナノ構造の形成(nanostructurization)が期待できない、非常に弱い傾斜特性コポリマーが得られる。出発濃度が20重量%である場合、十分顕著な傾斜特性のある親水性「頭部」と疎水性「尾部」を有し、ナノ構造が形成される傾斜特性コポリマーが得られる。この濃度が50重量%である場合、モノマーがこれらの条件下でイソ反応性であるため、得られたコポリマーは別の種類のものである。

記載したコポリマーは、全てスチレンとメタクリル酸との傾斜特性コポリマーであるが、モノマーの出発濃度が異なると、全く異なる構造の鎖が得られ、コポリマーに異なる特性が付与される。よってこの例は、種々のモノマーの鎖に沿った配置に対する出発モノマー組成の重要性を例証している。

【0020】

スチレン／メタクリル酸の傾斜特性コポリマーの場合には、得られる種々のポリマーは模式的に表すことができ、ここで、白丸はスチレンに相当し、黒丸はメタクリル酸に相当する。

メタクリル酸の初期濃度10%：

【化2】



ナノ構造の形成が期待できない非常に弱い傾斜特性コポリマー。

メタクリル酸の初期濃度20%：

【化3】



十分顕著な傾斜特性のある親水性「頭部」と疎水性「尾部」を有し、ナノ構造が形成されるコポリマー。

メタクリル酸の初期濃度50%：

【化4】



モノマーがこれらの条件下でイソ反応性であるため、得られるコポリマーは交互タイプのものである。

【0021】

これらのポリマーの構造は、転換率の関数としてのメタクリル酸の消失により決定することができる。

【0022】

本発明の傾斜特性コポリマーは、それぞれが最終コポリマーに対して1～99重量%の割合、特に2～98重量%の割合、好ましくは5～95重量%の割合で存在可能な、少な

10

20

30

40

50

くとも二の異なるモノマーを含有する。

傾斜特性コポリマーは、好ましくは少なくとも一の親水性モノマー又は親水性モノマーの混合物を含有する。

これらの親水性モノマーは、コポリマーの全重量に対して1～99重量%、特に2～70重量%、好ましくは5～50重量%、又は更には10～30重量%の割合で存在することができる。

【0023】

本明細書において、「親水性モノマー」なる用語は、そのホモポリマーが水に可溶性か分散性であり、又はそのイオン形態がそうであるモノマーを区別することなく示すために使用される。

ホモポリマーは、25℃で1重量%にて水に溶解した場合に透明な溶液を形成するならば「水溶性」である。

ホモポリマーは、25℃で1重量%にて水中で、微細粒子、一般的には球形粒子の安定した懸濁液を形成する場合に「水分散性」である。前記分散液を構成する粒子の平均径は1μm未満であり、一般的には5～400nm、好ましくは10～250nmで変化する。これらの粒子径は光散乱法により測定される。

【0024】

親水性モノマーは、好ましくは20℃以上、特に50℃以上のT_gを有するが、場合によっては20℃以下のT_gを有することもできる。

【0025】

傾斜特性コポリマーは、少なくとも一の疎水性モノマー、特に重合後に親水性になり得る疎水性モノマー、又はこのようなモノマーの混合物をさらに含有することができる。疎水性モノマー(類)は、例えば化学反応、特に加水分解、又は特にエステル官能基の化学変性、例えばカルボン酸型等の親水性単位を有する鎖の導入により、親水性にすることができる。

【0026】

これらの疎水性モノマーは、コポリマーの全重量に対して1～99重量%、特に30～98重量%、より好ましくは50～95重量%、又は更には70～90重量%の割合で存在可能である。

特に親水性にすることができる疎水性モノマーはコポリマーの全重量に対して1～99重量%、特に5～50重量%、更に好ましくは8～25重量%の割合で存在可能である。

好ましくは、疎水性モノマーは、20℃以上、特に30℃以上のT_gを有するが、場合によっては20℃以下のT_gを有することもできる。

【0027】

好ましくは、本発明の傾斜特性コポリマーは、20℃以下、特に-150℃～20℃、さらには-130℃～18℃、より好ましくは-120℃～15℃のT_gを有する少なくとも一のモノマー、又はこのようなモノマーの混合物を含有する。

T_g ≤ 20℃のこれらのモノマーは、コポリマーの全重量に対して1～99重量%、特に10～90重量%、好ましくは20～80重量%、又は更には50～75重量%の割合で存在可能である。

よって、T_g ≤ 20℃のモノマーは、コポリマーの全重量に対して1～99重量%、特に10～90重量%、好ましくは20～80重量%、又は更には25～50重量%の割合で存在可能である。

本明細書において、「T_gモノマー」なる用語は、そのホモポリマーが以下に記載した方法に従い測定して、このようなT_gを有するモノマーを示す。

【0028】

本発明において、T_g(すなわちガラス転移温度)は、150μlの容量を有するアルミニウムるつぼ内で、10℃/分の加熱速度にて-100℃～+150℃の温度範囲にわたって熱量計で示差走査熱量測定(DSC)により、ASTM規格D3418-97に従い測定される。

10

20

30

40

50

【0029】

好ましい実施態様では、本発明の傾斜特性コポリマーは、コポリマーの全重量に対して5～90重量%、特に7～86重量%の割合で存在可能な3種の異なるモノマーを含有する。

特に、コポリマーは、5～25重量%の第1のモノマーと、5～25重量%の第2のモノマーと、50～90重量%の第3のモノマーを含有し得る。

好ましくは、本発明のコポリマーは、5～25重量%の親水性モノマーと、50～90重量%の20℃以下のTgを有するモノマーと、5～25重量%の付加的なモノマーを含有することができる。

【0030】

10

本発明で使用可能な親水性モノマーとしては、次のモノマー：

— C1-C6アミノアルキル(メタ)アクリラート誘導体、特にN,N-ジ(C1-C4アルキル)アミノ(C1-C6アルキル)(メタ)アクリラート類、例えばN,N-ジメチルアミノエチルメタクリラート(MADAME)又はN,N-ジエチルアミノエチルメタクリラート(DEAMEA)；

— C1-C4 N,N-ジアルキル(メタ)アクリルアミド類、場合によってはC1-C6アミノアルキル、例えばN,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド(DMAPA)又はN,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド(DMAPMA)；

— C1-C8 ジアルキルアリルアミン類、例えばジメチルジアリルアミン；

20

— ビニルアミン；

— ビニルピリジン類、特に2-ビニルピリジン又は4-ビニルピリジン；

及びそれらの無機酸又は有機酸との塩、又はそれらの第4級化形態のものを挙げることができる。

無機酸としては、硫酸又は塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、リン酸又はホウ酸を挙げることができる。

有機酸としては、一又は複数のカルボキシル、スルホン酸又はホスホン酸基を有する酸を挙げることができる。それらは、直鎖状、分枝状又は環状脂肪族の酸であってもよく、又は芳香族酸であってもよい。これらの酸は、例えばヒドロキシル基の形態で、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含有していてもよい。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。

30

第4級化剤はアルキルハロゲン化物、例えば臭化メチル、又は硫酸アルキル、例えば硫酸メチル、又はプロパンスルホンであってよい。

【0031】

また、

— カルボン酸、特にモノ-又はジカルボン酸、エチレン性酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸；

— ビニル結合を担持する無水カルボン酸、例えば無水マレイン酸；

— エチレン性スルホン酸、例えばスチレンスルホン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸、及びそれらの塩；

40

— ビニル安息香酸、ビニルホスホン酸及びそれらの塩；

— 3-(アクリロイルオキシ)プロパンスルホン酸のカリウム塩、又は次の式：



の化合物；

を挙げることができる。

中和剤は、無機塩基、例えばLiOH、NaOH、KOH、Ca(OH)₂又はNH₄OH；又は有機塩基、例えば第1級、第2級又は第3級アミン、特に場合によってはヒドロキシル化されていてもよいアルキルアミン、例えばジブチルアミン、トリエチルアミン又はステアラミン、又は1-アミノ-2-メチル-2-プロパノール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン又はステアラミドプロピルジメチルアミンであってよい。

50

【0032】

さらに、

- － 不飽和カルボン酸のアミド類、例えばアクリルアミド又はメタクリルアミド及びそれらのN置換された誘導体、例えばC₁-C₄ N-アルキル(メタ)アクリルアミド類、例えばN-メチルアクリルアミド、又はC₁-C₄ N,N-ジアルキル(メタ)アクリルアミド類、例えばN,N-ジメチルアクリルアミド；
 - － (メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル、特にアルキル基が2～4の炭素原子を有するもの、特に(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル；
 - － ヒドロキシポリエチレングリコール(メタ)アクリラート、メトキシポリエチレングリコール(8又は12OE)(メタ)アクリラート、グリセロールアクリラート等の、アルキル、ホスファート、ホスホナート又はスルホナート基により、それらの末端官能基が置換された又は置換されていないグリコール又はポリエチレングリコール(5～100EO)の(メタ)アクリラート類；
 - － (メタ)アクリル酸アルコキシアルキル、例えば(メタ)アクリル酸エトキシエチル；
 - － 多糖類(メタ)アクリラート、例えばスクロースアクリラート；
 - － ビニルアミド類、例えばビニルアセトアミド；場合によっては環状のビニルアミド類、特にビニルラクタム類、例えばN-ビニルピロリドン又はN-ビニルカプロラクタム；
 - － ビニルエーテル、例えばビニルメチルエーテル；
- を挙げることができる。

10

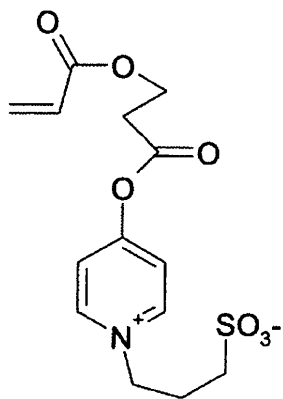
【0033】

またさらに：

- － メタクリルアミドプロポキシトリメチルアンモニウムベタイン；
- － N,N-ジメチル-N-メタクリロイルオキシエチル-N-(3-スルホプロピル)アンモニウムベタイン；
- － 3-メタクリロイルエトキシカルボニルピリジニウム；
- － 次の式：

20

【化5】



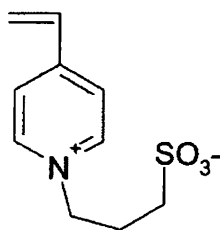
30

の化合物；

- － 次の式：

40

【化 6】



10

の 4-ビニルピリジニウムスルホプロピルベタイン；
を挙げることができる。

【0034】

親水性モノマーは、好ましくは N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート (MADAME)、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、スチレンスルホン酸、アクリルアミド、プロパンスルホン酸、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド (DMAEMA)、スチレンスルホナート、ヒドロキシエチルアクリレート、グリセロールアクリレート、メタクリル酸エトキシエチル、アクリル酸エトキシエチル、メトキシポリエチレングリコール (8 又は 12 EO) (メタ)アクリレート、ヒドロキシポリエチレングリコール (メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アクリルアミド又は N,N-ジメチルアクリルアミドから選択される。

20

【0035】

特に加水分解により、親水性にされ得る疎水性モノマーとしては、加水分解後に (メタ)アクリル酸を生じる、(メタ)アクリル酸エチル又は tert-ブチル (メタ)アクリレート等の、 C_1 - C_4 アルキル (メタ)アクリレート類の加水分解物を挙げることができる。

【0036】

そのホモポリマーが 20°C 以下の T_g を有し、そのいくつかは親水性であってよく、本発明で使用可能なモノマーとしては：

— エチレン、イソプレン及びブタジエン等の、2～10 の炭素原子を有するエチレン性炭化水素；

30

— 式 $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}_1$ のアクリレート類で、ここで R_1 は飽和又は不飽和、直鎖状又は分枝状で 1～12 の炭素原子を有する、tert-ブチル基を除く炭化水素基で、O、N、S 及び Si 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ものを表し、さらに該アルキル基はヒドロキシル基及びハロゲン原子 (Cl、Br、I 及び F) から選択される一又は複数の置換基により置換されていてもよく；

R_1 基の例はメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、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、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、メトキシエチル、エトキシエチル、メトキシプロピル、エチルペルフルオロオクチル及びプロピルポリジメチルシロキサン基であり；

また R_1 は、特に、メトキシ (POE) 8-ステアリル基等の、 $x=0$ 又は 1、 R'' =飽和又は不飽和、直鎖状又は分枝状で 1～12 の炭素原子を有する炭化水素基、 $n=5$ ないし 100 及び $R'''=\text{H}$ 又は CH_3 である、 $-(R'')_x-(\text{OC}_2\text{H}_4)_n-\text{OR}'''$ であってもよく；

40

— 式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_2$ のメタクリレート類で、ここで R_2 は飽和又は不飽和、直鎖状又は分枝状で 3～12 の炭素原子を有する炭化水素基で、O、N、S 又は Si 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ものを表し、さらに該アルキル基はヒドロキシル基及びハロゲン原子 (Cl、Br、I 又は F) から選択される一又は複数の置換基により置換されていてもよく；

R_2 基の例はヘキシル、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、メトキシエチル、メトキシプロピル、エトキシエチル、エチルペルフル

50

オロオクチル及びプロピルポリジメチルシロキサン基であり；

また R_2 は、特に、メトキシ(P O E)8-ステアシル基等の、 $x = 0$ 又は 1 、 $R'' =$ 飽和又は不飽和、直鎖状又は分枝状で $1 \sim 12$ の炭素原子を有する炭化水素基、 $n = 5$ ないし 100 及び $R''' = H$ 又は CH_3 である、 $-(R'')_x - (OC_2H_4)_n - OR'''$ であってもよい；

— 不飽和の C_{1-12} カルボン酸アミドの N -又は N,N -置換された誘導体、特に C_{1-12} N -アルキル(メタ)アクリルアミド、例えば N -オクチルアクリルアミド；

— 式 $R_3 - CO - O - CH = CH_2$ のビニルエステルで、 R_3 が直鎖状又は分枝状で $2 \sim 12$ の炭素原子を有するアルキル基を表すもの、特にプロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、エチルヘキサン酸ビニル、ネオノナン酸ビニル及びネオドデカン酸ビニル；

— ビニルアルキルエーテルで、アルキル基が $1 \sim 12$ の炭素原子を有するもの、例えばメチルビニルエーテル及びエチルビニルエーテル；

を挙げることができる。

【0037】

$20^\circ C$ 以下の T_g を有するモノマーは、好ましくは：

— イソプレン及びブタジエン；

— 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、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシエチル又はヒドロキシポリエチレングリコールアクリラート；

— メタクリル酸エトキシエチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸エチルヘキシル及びヒドロキシポリエチレングリコールメタクリラート；

— C_{6-12} N -アルキル(メタ)アクリルアミド類、例えば N -オクチルアクリルアミド；

— 式 $R_3 - CO - O - CH = CH_2$ のビニルエステルで、 R_3 が直鎖状又は分枝状で $6 \sim 12$ の炭素原子を有するアルキル基を表すもの、特にネオノナン酸ビニル及びネオドデカン酸ビニル；

から選択される。

【0038】

そのホモポリマーが $20^\circ C$ 以上の T_g を有し、そのいくつかは親水性であってよく、本発明で使用可能なモノマーとしては次のものを挙げることができる；

— 式： $CH_2 = CH - R_4$ のビニル化合物で、ここで R_4 はヒドロキシル基； $-NH-C(O)-CH_3$ 基； $-O-C(O)-CH_3$ 基； C_3 ないし C_8 シクロアルキル基； C_6 ないし C_{20} アリール基； C_7 ないし C_{30} アラルキル基(C_1 ないし C_4 アルキル基)； 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する 4 ないし 12 鎖員の複素環基；又はヘテロ環状アルキル(C_1 ないし C_4 アルキル)基、例えばフルフリル基であり；該シクロアルキル、アリール、アラルキル、複素環又はヘテロ環状アルキル(heterocyclalkyl)基は、 O 、 N 、 S 及び P 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、直鎖状又は分枝状の $1 \sim 4$ の炭素原子のアルキル基、ハロゲン原子及びヒドロキシ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く、さらに該アルキル基はヒドロキシル基及びハロゲン原子(Cl 、 Br 、 I 及び F)又は Si から選択される一又は複数の置換基により置換されていてもよいもの。

ビニルモノマーの例としては、ビニルシクロヘキサン、スチレン及び酢酸ビニルである。

— 式： $CH_2 = CH - COOR_5$ のアクリラート類で、ここで R_5 は $tert$ -ブチル基； C_3 ないし C_8 シクロアルキル基； C_6 ないし C_{20} アリール基； C_7 ないし C_{30} アラルキル基(C_1 ないし C_4 アルキル基)； 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する 4 ないし 12 鎖員の複素環基；又はヘテロ環状アルキル(C_1 ないし C_4 アルキル)基、例えばフルフリル基で；該シクロアルキル、アリール、アラルキル、複素環又はヘテロ環状アルキル基が、 O 、 N 、 S 及び P 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、直鎖状又は分枝状の $C_1 - C_4$ アルキル基、ハロゲン原子及びヒ

10

20

30

40

50

ドロキシ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く、さらに該アルキル基はヒドロキシル基及びハロゲン原子(C l、B r、I 及びF)又はS i から選択される一又は複数の置換基により置換されていてもよいもの。アクリラートモノマーの例としては、t-ブチルシクロヘキシルアクリラート、tert-ブチルアクリラート、t-ブチルベンジルアクリラート、フルフリルアクリラート及びイソボルニルアクリラートである。

ー 式： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_6$ のメタクリラート類で、ここで R_6 は、直鎖状又は分枝状の C_1 ないし C_4 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で、さらに該アルキル基がヒドロキシル基及びハロゲン(C l、B r、I 及びF)又はS i 原子から選択される一又は複数の置換基により置換されていてもよいもの； C_3 ないし C_8 シクロアルキル基； C_6 ないし C_{20} アリール基； C_7 ないし C_{30} アラルキル基(C_1 ないし C_4 アルキル基)；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する4ないし12鎖員の複素環基；又はヘテロ環状アルキル(C_1 ないし C_4 アルキル)基、例えばフルフリル基で；該シクロアルキル、アリール、アラルキル、複素環又はヘテロ環状アルキル基が、O、N、S及びP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、直鎖状又は分枝状の1～4の炭素原子のアルキル基、ハロゲン原子及びヒドロキシ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く、さらに該アルキル基はヒドロキシル基及びハロゲン原子(C l、B r、I 及びF)から選択される一又は複数の置換基により置換されていてもよいもの。メタクリラートモノマーの例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、n-ブチルメタクリラート、イソブチルメタクリラート、t-ブチルシクロヘキシルメタクリラート、t-ブチルベンジルメタクリラート、メトキシエチルメタクリラート、メトキシプロピルメタクリラート及びイソボルニルメタクリラートである。

ー 式： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}')-\text{CONR}_7\text{R}_8$ の(メタ)アクリルアミド類で、 R_7 及び R_8 は同一又は異なっており、水素原子又は直鎖状又は分枝状で1～12の炭素原子を有するアルキル基、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し、 R' がH又はメチルを示すもの。(メタ)アクリルアミドモノマーの例としては、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である。

【0039】

20℃以上のT_gを有する好ましいモノマーは：

- ー アクリル酸フルフリル、アクリル酸イソボルニル、tert-ブチルアクリラート、tert-ブチルシクロヘキシルアクリラート又はtert-ブチルベンジルアクリラート；
 - ー メタクリル酸メチル、n-ブチルメタクリラート、メタクリル酸エチル又はメタクリル酸イソブチル；
 - ー スチレン又はスチレンスルホナート；
 - ー 酢酸ビニル及びビニルシクロヘキサン；
- から選択される。

【0040】

当業者であれば、自身の一般的な知識、特に各モノマーの相対的反応性の知識に基づき、所望される結果に関連して、如何にしてモノマー及びそれらの量を選択するかは分かるであろう。

よって、ポリマー鎖の中心に親水性単位を有するコポリマーが所望されるならば、二官能性開始剤と、親水性モノマーの反応性が他のモノマーの反応性よりも大きいモノマー混合物を選択することが好ましい。

【0041】

さらに、使用する調製方法により、コポリマーのT_g値又はT_g値群を調節又は修正することができ、よって一又は複数の付与されたT_g値(群)を傾斜特性コポリマーが得られることを見出した。

【0042】

10

20

30

40

50

本発明の傾斜特性コポリマーは当業者であれば次の手順に従い調製することができる：

1 / 種々のモノマー混合物を、場合によっては溶媒中で、好ましくは攪拌反応器中に調製する。ラジカル重合開始剤及び重合制御剤を添加する。好ましくは、混合物をラジカル重合に対して不活性なガス雰囲気下、例えば窒素又はアルゴン下に置く。

任意の重合溶媒として、酢酸アルキル、例えば酢酸ブチル又は酢酸エチル、芳香族溶媒、例えばトルエン、ケトン溶媒、例えばメチルエチルケトン、又はアルコール類、例えばエタノールを選択してよい。モノマー混合物が水と混和性である場合には、後者を有利には溶媒又は共溶媒として使用することができる。

2 / 混合物を所望の重合温度まで攪拌する。この温度は、好ましくは10℃～160℃、より好ましくは25℃～130℃の範囲で選択される。

10

重合温度の選択は、モノマー混合物の化学組成に応じて最適になるようになされる。例えば、非常に高い伝搬速度定数を有し、制御剤に対する親和性がより弱いモノマーは、好ましくは低い温度で重合する(例えば高割合のメタクリル酸誘導体の場合には、25℃～80℃の温度での重合が好ましい)。

3 / 重合媒体は、場合によっては、一又は複数のモノマー、特に出発混合物を添加することにより、出発モノマーの90%が転換する前に重合中に変更される。この添加は、急に一度に添加するものから、重合の全継続時間にわたって連続的に添加するといったように、種々の方法でなすことができる。

4 / 所望の転換率が達成されたときに、重合を停止させる。コポリマーの全体的な組成はこの転換率に依存する。重合は、好ましくは少なくとも50%、特に少なくとも60%の転換率を達成した後、さらに好ましくは少なくとも90%の転換率が達成された後に停止させる。

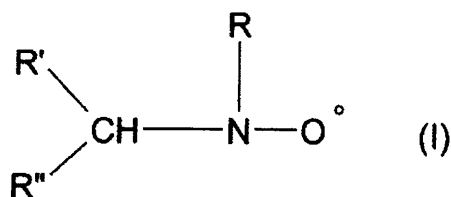
20

5 / 可能な残留モノマーを任意の公知の方法、例えば蒸発、又は所定量の一般的な重合開始剤、例えば過氧化物又はアゾ誘導体の添加により、除去することができる。

【0043】

第1の実施態様では、使用可能な重合制御剤は、単独又は混合物としての、次の式(I)：

【化7】



30

{上式中：

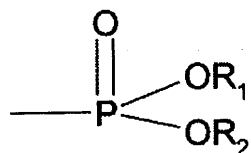
— R及びR'は互いに独立して、-OR₃、-COOR₃及び-NHR₃(R₃はH又は直鎖状又は分枝状で1～40の炭素原子を有する飽和炭化水素性(アルキル)基を表す)から選択される一又は複数の基で置換されていてもよい、直鎖状又は分枝状で1～40の炭素原子を有する飽和炭化水素(アルキル)基であり、さらにR及びR'は連結して環を形成可能であり、

40

特に、R及びR'は直鎖状又は分枝状で1～12の炭素原子を有するアルキル基、特にメチル、エチル、プロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル又はペンチル基であり、好ましくはR及びR'は双方ともtert-ブチル基であり；

— R''は、16g/molを超えるモル質量(Mw)を有する一価の基、特に次の式：

【化 8】



[上式中、 R_1 及び R_2 は互いに独立して、 $-OR_3$ 、 $-COOR_3$ 及び $-NHR_3$ (R_3 は H 又は直鎖状又は分枝状で 1～40 の炭素原子を有する飽和炭化水素性(アルキル)基を表す)から選択される一又は複数の基で置換されていてもよい、直鎖状又は分枝状で 1～40 の炭素原子を有する飽和炭化水素(アルキル)基であり、さらに R_1 及び R_2 は連結して環を形成可能であり、

特に、 R_1 及び R_2 は直鎖状又は分枝状で 1～12 の炭素原子を有するアルキル基、特にメチル、エチル、プロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル又はペンチル基であり、好ましくは R_1 及び R_2 は双方ともエチル基である]

のリン含有基である}

のニトロキシドである。

【0044】

ラジカル重合開始剤は、任意の一般的な重合開始剤、例えばアゾ型の化合物、特にアゾビスイソブチロニトリル、又は過酸化物型のもの、例えば 6～30 の炭素原子を有する有機過酸化物、特に過酸化ベンゾイルから選択することができる。

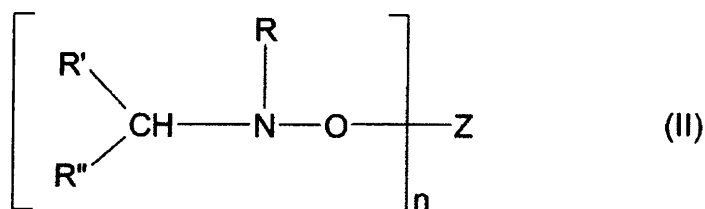
【0045】

好ましくは、1～2.5 のニトロキシド／開始剤のモル比が観察される；この比は、1 mol の開始剤が 2 mol のポリマー鎖を生じさせると考えられる場合に、2～2.5 にすることができ、一官能性開始剤では 1～1.25 とすることができる。

【0046】

第 2 の特定の実施態様では、次の式 (I I)：

【化 9】



30

[上式中：

- R 、 R' 及び R'' は、上述した式 (I) のニトロキシドで与えられた意味を有し、
- n は 3 以下の整数、好ましくは 1～3 であり；
- Z は一価又は多価の基、特にスチリル、アクリロキシ又はメタクリロキシ基であり、有利には重合を開始させ、同時にこの重合を制御するニトロキシドを放出するように選択することができる]

のアルコキシアミン類を、ラジカル重合開始剤として使用することができる。

【0047】

また式 (I) のニトロキシドは、重合制御の質が改善されるように、アルコキシアミン官能基のモルに対して 0～20 mol % の範囲の割合で、式 (I I) のアルコキシアミンに添加することができる (1 mol の多価アルコキシアミンは、その結合価に比例したアルコキシアミン官能基の数に寄与する)。

【0048】

当業者であれば、用途の要件に従い、如何にして開始剤を選択するかは分かるであろう

50

。例えば、一官能性開始剤は非対称性鎖を生じる一方、多官能性開始剤は、中心に対して対称性を有する高分子を生じる。

【0049】

本発明の傾斜特性コポリマーは、組成物の全重量に対して0.1～60重量%、好ましくは0.5～40重量%、特に1～35重量%、実際には5～30重量%の量で、局所適用化粧品又は皮膚用組成物中に存在し得る。

【0050】

コポリマーは、溶解形態、例えば水又は有機溶媒に溶解した形態、又は水性もしくは有機分散体の形態で組成物中に存在可能である。

ポリマーを水と混合し、必要ならばそれを加熱することによってコポリマーの水溶液を直接調製することができる。 10

20～90重量%の固形含量で、水より沸点の低い有機溶媒(例えば、アセトン又はメチルエチルケトン)中にポリマーを溶解させることもできる。

親水性モノマーが酸型のものである場合、溶液、好ましくは少なくとも1Mの塩基、例えばヒドロキシニウムイオン(OH^-)塩、アミン(アンモニア)、炭酸(CO_3^{2-})塩、又は炭酸水素(HCO_3^-)塩、又は有機中和剤を有機溶媒に添加することができる。アミン型の親水性モノマーの場合には、酸溶液、好ましくは少なくとも1Mの酸溶液を添加することができる。ついで、得られた固体顔料が1～80重量%になるような割合で、激しく攪拌しながら、水を溶液に添加する。場合によっては、99/1～50/50の範囲の割合で、水を水性/アルコール混合物に置き換えることができる。100℃で溶液を攪拌しつつ、溶媒を蒸発させる。所望の固形含量が得られるまで濃縮し続ける。 20

【0051】

本発明に係る傾斜特性コポリマーは、水中及び/又は有機溶媒中、特に C_1 - C_6 モノアルコール、例えばエタノール又はイソプロパノール、あるいは全体で3から10の炭素原子を持つカルボン酸のエステル、例えば酢酸ブチル中に特に可溶性であるか分散性であり、溶液の粘度に影響を及ぼさないで多量に溶解させることができることが見出された。

特に、本発明に係る傾斜特性ポリマーは、通常のジブロックコポリマーと比較して低粘度になる；従って、これらのコポリマーはその粘度を大きく変えないで処方物中に導入することができる。

特に、これらのポリマーは水中にコポリマーが20重量%もの濃度となるように入れた場合でさえ低粘度を示す。 30

よって、上記コポリマーが20重量%の水溶液は有利には25℃で1から10000センチポアズ(cP)、特に1～5000cP、更には5～1000cPの粘度を示す(ブルックフィールド粘度計で測定した粘度、スピンドルモジュール、モジュールは溶液粘度の関数として選択)。

【0052】

本発明に係る化粧品又は皮膚用組成物は、上記コポリマーに加えて、生理学的に許容可能、特に化粧品的又は皮膚科学的に許容可能な媒体、すなわちケラチン物質、例えば顔又はボディの皮膚、毛髪、睫毛、眉及び爪に対して融和性のある媒体を含む。

本組成物はよって水、あるいは水と親水性有機溶媒との混合物、例えばアルコール、特に2～5の炭素原子を持つ直鎖状又は分枝状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、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、及びポリエチレングリコール、あるいは別に 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有する。 40

水又は水と親水性有機溶媒の混合物は本発明に係る組成物中に組成物の全重量に対して0.1～99重量%、好ましくは10～80重量%の範囲の含有量で存在しうる。

本組成物は、また、室温(一般に25℃)において液体である脂肪及び/又は例えばロウ、ペースト状脂肪、ガム及びその混合物のような室温で固体である脂肪から特になる脂肪相を含む。これらの脂肪は動物性、植物性、鉱物性又は合成由来のものであってよい。 50

上記脂肪相はまた親油性有機溶媒を含みうる。

【0053】

本発明において使用することができるしばしば油と呼ばれる室温で液体である脂肪としては、動物由来の炭化水素油、例えば、ペルヒドロスクワレン；植物性炭化水素油、例えば4～10の炭素原子の脂肪酸の液状トリグリセリド、例えばヘプタン酸又はオクタン酸トリグリセリド、あるいは別にヒマワリ油、トウモロコシ油、大豆油、グレープシード油、ゴマ油、アブリコット油、マカダミア油、ヒマシ油、アボカド油、カプリル酸／カプリン酸トリグリセリド、ホホバ油、シアー脂；鉱物性又は合成由来の直鎖状又は分枝状炭化水素、例えばパラフィン油とその誘導体、ワセリン(vaseline)TM（ペトロラタム）、ポリデセン、パールリーム（parleam）のような水添ポリイソブテン；合成エステル及びエーテル、特に脂肪酸のもの、例えばパーセリン(Purcellin)油、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸エチル-2-ヘキシル、ステアリン酸オクチル-2-ドデシル、エルカ酸オクチル-2-ドデシル、イソステアリン酸イソステアリル；ヒドロキシ化エステル、例えば乳酸イソステアリル、オクチルヒドロキシステアラート、ヒドロキシステアリン酸オクチルドデシル、ジイソステアリルマレート、クエン酸トリイソセチル、脂肪アルコールのヘプタン酸エステル、オクタン酸エステル、デカン酸エステル；ポリオールエステル、例えばジオクタン酸プロピレングリコール、ジヘプタン酸ネオペンチルグリコール、ジイソノナン酸ジエチレングリコール；及びペンタエリトリトールのエステル；12～26個の炭素原子を持つ脂肪アルコール、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、オレインアルコール；部分的に炭化水素化及び／又はシリコン化されたフッ化油；シリコン油、例えば揮発性又は非揮発性で、直鎖状又は環状の、室温で液状又はペースト状ポリメチルシロキサン（PDMS）、例えばシクロメチコン、ジメチコンで、フェニル基を担持していてもよいもの、例えばフェニルトリメチコン、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ン、フェニルジメチコン、ポリメチルフェニルシロキサン；それらの混合物を挙げることができる。

10

20

これらの油は組成物の全重量に対して0.01～90重量%、好ましくは0.1～85重量%の範囲の含有量で存在しうる。

【0054】

本発明に係る組成物はまた一又は複数の化粧品的に許容可能な（許容可能な耐性、毒性及び感触）有機溶媒を含みうる。

30

上記溶媒は一般に組成物の全重量に対して0～90%、好ましくは0.1～90%、より好ましくは10～90重量%、更に好ましくは30～90%の範囲の含有量で存在しうる。

本発明の組成物に使用することができる溶媒としては、上述した親水性有機溶媒の他に、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類、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、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル；（全体として3～8の炭素原子を有する）短鎖のエステル類、例えば酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソペンチル；室温で液状のエーテル類、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；室温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、シクロヘキサン；室温で液状の芳香族環状化合物、例えばトルエン及びキシレン；及び室温で液状のアルデヒド類、例えばベンズアルデヒド、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。

40

【0055】

ロウは、本発明においては、30℃以上で120℃まで高くできる融点を有し、可逆的な固／液状態変化を受ける、室温（25℃）で固体状の親油性化合物を意味する。ロウを液体状態（溶融）にすることで、それを存在しうる油と混和させ、微視的に均一な混合物を

50

生成することが可能になるが、ついで混合物の温度を室温に戻すことにより、混合物の油中でロウの結晶化が生じる。ロウの融点は、示差走査熱量計(DSC)、例えばメトラー社(METLER)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、フッ素及び／又はシリコンを含むことができ、植物性、鉱物性及び／又は合成由来でありうる。特に、ロウは25℃、より好ましくは45℃を越える融点を有する。本発明の組成物において使用することができるロウとしては、ミツロウ、カルナウバロウ又はキャンデリラロウ、パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、セレン又はオゾケライト；合成ロウ、例えばポリエチレンロウ、フィッシャー-トロプシュロウ、シリコンロウ、例えば16～45の炭素原子を有するアルキル又はアルコキシ-ジメチコンを挙げることができる。

10

【0056】

ガムは一般に高分子量のポリジメチルシロキサン類(PDMS)又はセルロース又は多糖類のガムであり、ペースト状物質は一般に炭化水素化合物、例えばラノリン類とその誘導体又はPDMSである。固形物のタイプと量は要求される機械的性質とテクスチャーに依存する。目安として、組成物は組成物の全重量に対して0～50重量%、より好ましくは1～30重量%のロウを含みうる。

本発明に係る組成物はまた水溶性着色料、脂溶性着色料、及び粒状着色料、例えば顔料、真珠光沢剤、及び光沢剤(glitters)で当業者になじみの深いものから選択される一又は複数の着色料を含みうる。

20

【0057】

顔料とは、組成物を着色するための、生理学的媒体に不溶性の、白色か着色し、無機又は有機の任意の形態の粒子であると理解される。真珠光沢剤とは、特にその殻中のある種の軟体類によってつくられるか、又は合成される、任意の形態の光沢ある粒子であると理解される。

顔料は白色又は着色した、無機及び／又は有機のものでありうる。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、ジルコニウム又はセリウムの酸化物、並びに亜鉛、鉄(黒、黄又は赤)又はクロムの酸化物、マンガンバイオレット、ウルトラマリーン、クロム水和物及びフェリックブルー、金属パウダー、例えばアルミニウムパウダー及び銅パウダーを挙げることができる。

30

挙げることができる有機顔料は、カーボンブラック、D&Cタイプの顔料、及びカルミン、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、アルミニウムベースのレーキ類である。

真珠光沢剤は、白色真珠光沢顔料、例えばチタン又はオキシ塩化ビスマスでコートされたマイカ、有色真珠光沢顔料、例えば酸化鉄でコート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コートされたチタンマイカ、上述したタイプの有機顔料でコートされたチタンマイカ並びにオキシ塩化ビスマスベースの真珠光沢顔料から選択することができる。

水溶性着色料としては、ボンソーの二ナトリウム塩、アリザリングリーンの二ナトリウム塩、キノリンイエロー、アマランスの三ナトリウム塩、タートラジンの二ナトリウム塩、ローダミンの一ナトリウム塩、キサントフィル又はフクシンの二ナトリウム塩、メチレンブルーを挙げることができる。

40

【0058】

本発明に係る組成物はまた組成物の全重量に対して特に0.01～50重量%の範囲、好ましくは0.01～30重量%の範囲で一又は複数のフィラーを含みうる。フィラーは、組成物が製造される温度にかかわらず組成物の媒体中に不溶性の無色又は白色で、鉱物性又は合成の任意の形状の粒子を意味するものと理解される。これらのフィラーは特に組成物のレオロジー又はテクスチャーを改変するものである。フィラーは結晶形状(例えばフレーク、立方晶、六方晶、斜方晶等々)にかかわらず、任意の形状、例えば板状、球状又は楕円状の無機又は有機でありうる。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))(AtochemのOrgasol(登録商標))、ポリ-β-アラニン及びポリエチレ

50

ンの粉末、テトラフルオロエチレン(テフロン(登録商標))ポリマーの粉末、ラウロイル-リジン、デンプン、窒化ホウ素、中空ポリマーミクロスフィア、例えばExpancel(Novel Industrie)のような塩化ポリビニリデン/アクリロニトリルのもの、アクリル酸コポリマー(ダウコーニング社のPolytrap(登録商標))及びシリコン樹脂マイクロビーズ(例えば東芝のTospearls(登録商標))、エラストマーポリオルガノシロキサン粒子、沈降性炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム及び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(Maprecos社のSilica Beads(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た金属石鹼、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、ミリスチン酸マグネシウムを挙げることができる。

10

【0059】

組成物はまた皮膜形成ポリマーのような付加的なポリマーを含みうる。本発明によれば、「皮膜形成剤」は、それだけで、又は補助皮膜形成剤の存在下で、基体、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。本発明の組成物に使用することができる皮膜形成ポリマーとしては、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、ポリウレア、及びセルロースポリマー、例えばニトロセルロースを挙げることができる。

【0060】

本発明に係る組成物は化粧品に通常使用される成分、例えばビタミン、増粘剤、ゲル化剤、微量元素、柔軟剤、金属イオン封鎖剤、香料、アルカリ性化又は酸性化剤、保存料、日光遮蔽剤、界面活性剤、抗酸化剤、抜け毛防止剤、抗皮膜剤(anti-filming agents)、噴霧剤、セラミド類、又はそれらの混合物を含みうる。もちろん、当業者であれば、本発明の組成物に固有の有利な特性が、考えている添加によって悪影響を受けないか、実質的に受けないように留意して、任意の上記補足的な化合物及び/又はその量を選択するであろう。

20

【0061】

本発明に係る組成物は、懸濁液、分散液、溶液、ゲル、エマルション、特に水中油(O/W)型又は油中水(W/O)型エマルション、又は多相エマルション(W/O/W又はポリオール/O/W又はO/W/O)の形態、クリーム、ペースト、フォーム、小胞体分散液、特にイオン性及び/又は非イオン性脂質小胞体分散液、二相又は多相ローション、スプレー、パウダー、ペースト、特に柔らかいペースト(特にコーン/プレート幾何で10分の測定後に 200 s^{-1} の剪断速度で $0.1\sim40\text{ Pa}\cdot\text{s}$ のオーダーの 25°C での動的粘度を持つペースト)の形態をとりうる。組成物は無水(非水系)であり、例えば無水ペーストとできる。

30

当業者であれば、一方では使用される成分の性質、特に担体中でのその溶解度、他方では考えられる組成物の用途を考慮して、自身の一般的知識に基づいて適切なガレノス(galenic)形態、並びにその調製方法を選択することができる。

【0062】

本発明に係る組成物は、メイクアップ組成物、特にファンデーション、ブラッシャー又はアイシャドウのような顔色用の製品(product for the complexion);口紅又はリップケア製品のような唇用製品;抗くま製品(anti-ring product);ブラッシャー、マスカラ、アイライナー;眉用メイクアップ製品、リップ又はアイペンシル;ネイルラッカー(varnish)又はネイルケア製品のような爪用製品;ボディ用メイクアップ製品;毛髪用メイクアップ製品(ヘアーマスカラ又はラッカー)でありうる。

40

本発明に係る組成物は、顔、首、手又はボディの皮膚の保護、手入れのための組成物、特に皮膚にフレッシュな外観を付与しうる抗シワ又は抗疲労組成物(anti-fatigue composition);保湿又はトリートメント組成物;日光保護又は人工的日焼け組成物でありうる。

【0063】

50

本発明に係る組成物は、ヘアケア製品、特に整髪及びヘアースタyling維持のための組成物でありうる。ヘアケア組成物は、好ましくはシャンプー、ゲル、セットローション、ブロードライローション、固定化及び整髪組成物、例えばラッカー又はスプレーである。ローションはスプレー又はムースとして組成物を適用できるようにするために様々な形態、特に噴霧器、スプレーボトル又はエアゾル容器に包装することができる。そのような包装形態は例えば毛髪の固定又はトリートメントのためのスプレー又はムースを得ることが望まれる場合に利用される。

【0064】

本発明はまたケラチン物質、特にボディ又は顔の皮膚、爪、毛髪及び／又は睫毛をメークアップし又はケアする美容方法において、既に記載した化粧品組成物を上記物質に適用する方法に関する。

【実施例】

【0065】

本発明を以下の実施例において更に詳細に例証する。

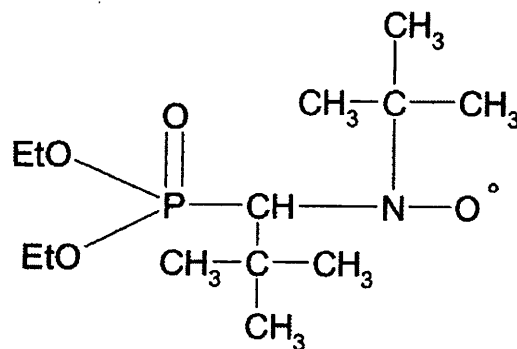
情報として、以下の表1に実施例に使用するモノマーの相対反応性係数をまとめる。

【表1】

	M2					
M1		アクリラート	スチレン	メタクリラート	メタクリル酸	アクリル酸
	アクリラート	1	0.18	0.11	0.31	0.91
	スチレン	0.84	1	0.478	0.418	0.25
	メタクリラート	2.8	0.585	1	1.28	/
	メタクリル酸	1.25	0.6	0.48	1	/
	アクリル酸	1.31	0.136	/	/	1

これらの実施例においては、使用される重合制御剤は、次の式：

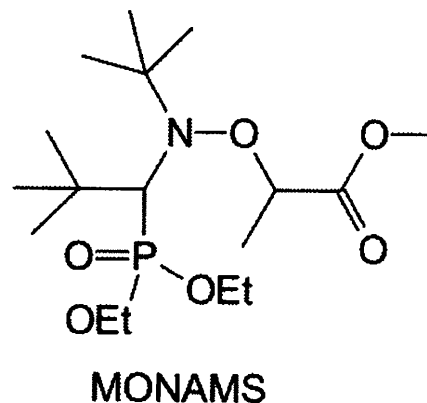
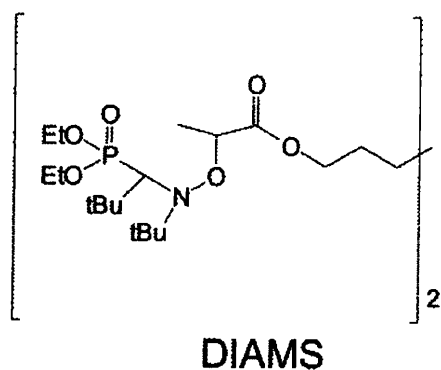
【化10】



の、SG1と呼ばれる安定したニトロキシドである。

実施例に記載されている重合開始剤は次の式：

【化 1 1】



10

に相当する、「DIAMS」及び「MONAMS」と呼ばれるアルコキシアミン類である。

【0066】

実施例 1：傾斜特性コポリマーのバルク合成

反応物の混合物は次の通りである：

- － MONAMS：3.0 g
- － SG1：0.18 g
- － アクリル酸エチル：480 g すなわち 80 重量％／モノマーの全重量
- － スチレン：60 g すなわち 10 重量％／モノマーの全重量
- － メタクリル酸：60 g すなわち 10 重量％／モノマーの全重量

20

全成分を、窒素雰囲気下、溶媒なしで混合し、ついで 198 分間 110～115℃に維持される温度まで加熱する。60％の転換率で反応を停止させる。

傾斜特性のシミュレーションによる算定により以下の曲線が得られる。理論的予測では、70％のアクリル酸エチルと30％の(スチレン／メタクリル酸)混合物の取り込みが達成される。

このモデルの有効性は、ポリマーのNMR分析とガスクロマトグラフィーにより、3種のモノマーの相対濃度をモニターすることにより、提供される。

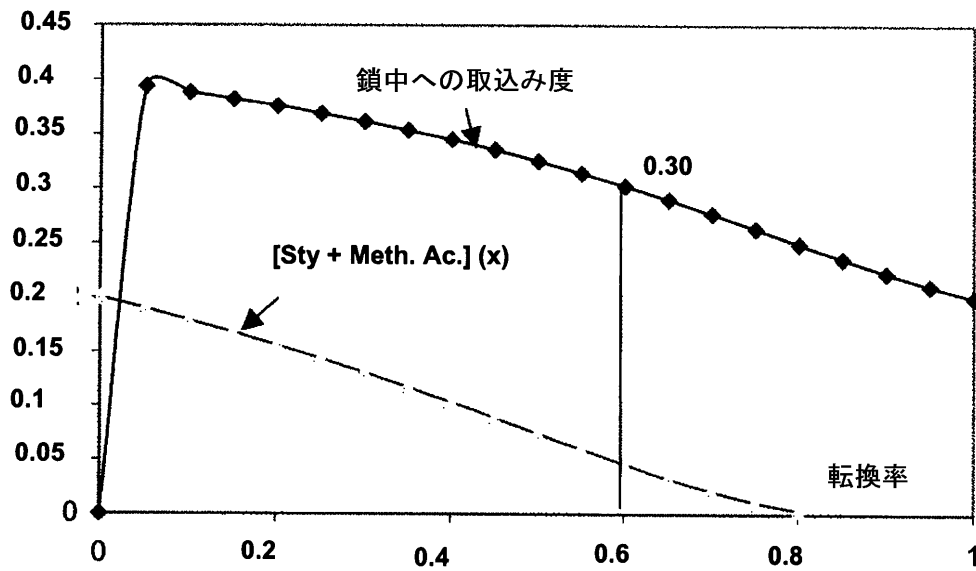
30

これらの方法を使用して、60％の転換率で、コポリマーの最終的な化学組成は次の通りである(重量％)ことが見出された：算定した曲線に対するNMRによると68.4％のアクリル酸エチル、16.1％のスチレン、及び15.5％のメタクリル酸である(69％)。

【0067】

【表 2】

転換率に対する S T Y、M A A 混合物の取込み度の変化

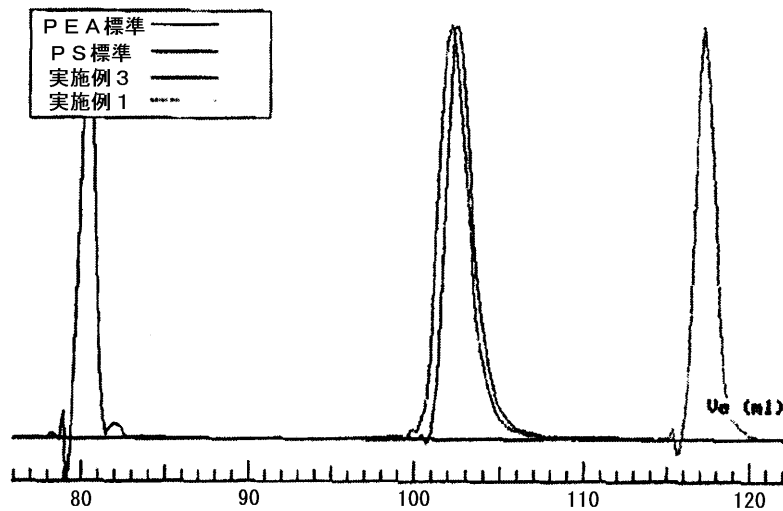


10

なお、上表において初期アクリレート含有量は 80 % である。

L A C を用いて、ポリマーのプロットは鎖の化学組成が低多分散性であることを示している。

【表 3】



30

立体排除クロマトグラフィーによる分子量の測定では以下の結果が得られた：

$M_n = 32140 \text{ g/mol}$ 及び $M_w = 51700 \text{ g/mol}$ 、

よって、多分散性指標 $I_p = 1.6$ 。

組成分散性(又は w)は 1.6 である。

40

次は得られたコポリマーの可能な概略図である：

【化 1 2】



ここで、黒丸はスチレン／メタクリル酸連鎖を示し、白丸はアクリル酸エチル連鎖を示す。

【0068】

実施例 2：傾斜特性コポリマーのバルク合成

実施例 1 に記載された手順に従い、次の反応物の混合物から様々なコポリマーを調製し

50

た：

- － MONAMS：3.0 g
- － SG1：0.18 g
- － スチレン：60 g
- － メタクリル酸：60 g
- － アクリラート(又はアクリラート混合物)：480 g

【表 4】

実施例	アクリレート	コポリマーの特徴	コポリマーの最終組成 (重量%)
2 a	アクリル酸ブチル	Mn=31100g/mol Mw=52930g/mol Ip=1.7	スチレン：18 メタクリル酸：22 アクリル酸ブチル：60
2 b	アクリル酸メチル	Mn=32750g/mol Mw=61470g/mol Ip=1.88	スチレン：20 メタクリル酸：21 アクリル酸メチル：59
2 c	重量で50/50のアクリル酸ブチル/アクリル酸エチルの混合物	Mn=29690g/mol Mw=51630g/mol Ip=1.74	スチレン：18 メタクリル酸：16 アクリレート類：66

10

20

【0069】

実施例 3：溶媒存在下での合成

実施例 1 と同じ合成法を、今度は溶媒の存在下で実施する。反応物の混合物は次の通りである：

- － MONAMS：3.43 g
- － SG1：0.2 g
- － アクリル酸エチル：336 g
- － スチレン：42 g
- － メタクリル酸：42 g
- － トルエン：180 g

30

全成分を、窒素雰囲気下、溶媒としてトルエン中で混合した後、198 分間 110～115℃に維持された温度まで加熱する。

最終的な転換率は 82%であり、得られた固形含量は 57.2 重量%である。

次の分析結果が見出された：

Mn=30570 g/mol、Mw=50500 g/mol 及び Ip=1.65。

組成分散性(又はw)は 2.0 である。

コポリマーの最終組成は液体吸着クロマトグラフィー(LAC)により見出され、実施例 1 で調製されたコポリマーと組成が類似していること、物質中にホモポリマーが存在しないことを示している。これは実施例 1 に示した曲線 1 によって示されている。

40

【0070】

実施例 4：溶媒存在下での合成

実施例 3 の方法に従って、120℃、400 分間、異なった溶媒：メチルエチルケトン中で、新規のコポリマーを合成した。

混合物の出発組成は次の通りである：

- － MONAMS：4.893 g
- － SG1：0.2881 g
- － アクリル酸エチル：293.8 g
- － アクリル酸メチル：32.66 g

50

- － スチレン：76.8 g
- － メタクリル酸：76.8 g
- － メチルエチルケトン：120 g

最終的な転換率は99%であり、得られた固形含量は79.9%である。

次の分析結果が測定された：

$M_n = 30500 \text{ g/mol}$

$M_w = 58000 \text{ g/mol}$

$I_p = 1.9$

【0071】

経時的なモノマーの導入を、ガスクロマトグラフィーにより、経時的(分)に残留モノマーの割合(%)をモニターすることにより、測定する。

【表5】

時間		0	75	130	190	290	400
総転換率		0	16	30.5	49.5	85.4	99
残留モノマー(%)	MeA	5.45	5.1	3.75	3.75	1.6	0.13
	EA	48.95				17.95	1.2
	MAA	12.8	12.15	4.6	2	0.35	0.08
	S	12.8	12.46	6.7	3.92	0.15	0.007

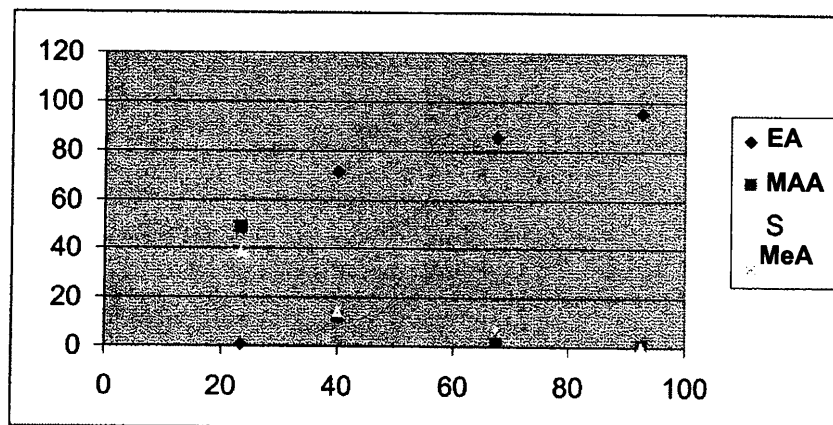
- － EA：アクリル酸エチル
- － MeA：アクリル酸メチル
- － S：スチレン
- － MAA：メタクリル酸

* 残留モノマーの全含有量は、固形含量により定量される溶媒を考慮に入れて算出される。

【0072】

各モノマーは反応の間中存在していることが分かる。ついで、各モノマーに対して測定された傾斜特性を算出して、次の曲線を得る：

【表6】



コポリマーの最終組成は次の通りである：

- － アクリル酸エチル：34重量%
- － アクリル酸メチル：34重量%
- － スチレン：16重量%
- － メタクリル酸：16重量%

【0073】

実施例 5

20

30

40

50

実施例 2 a において調製されたコポリマーの固形含有量が 10 重量 % の水性ディスパーションを調製する。このために、まず、ポリマーをストーブで乾燥させる。ついで、1.6 g の AMP (アミノ-2-メチル-2-プロパノール) を含む 90 ml の水に 10 g のポリマーを溶解させる。透明で非常に希薄な水性ディスパーションが得られる。光散乱法 (Coulter 4NW 装置) によって測定した粒径は 33 nm である。

【0074】

実施例 6

実施例 1 において調製されたコポリマーの水性ディスパーションを調製する。

40 g のテトラヒドロフラン中に 10 g のポリマーを溶解させる；10 ml の水に溶解させた 1.41 g の AMP (アミノ-2-メチル-2-プロパノール) を添加する。溶液は濃くなる。ついで、90 ml の脱塩水を激しく攪拌しながらゆっくりと加える。溶液は透明のままであり、再び流動性になった。

溶媒を蒸発させ、透明で希薄な水性ディスパーションが得られる。光散乱法 (Coulter 4NW 装置) によって測定した粒径は 199 nm である。

【0075】

実施例 7

実施例 1 及び 2 a のポリマーを酢酸ブチル中に溶解させ、20 重量 % の乾燥物質含量を有する溶液 (25 °C での粘度：500 cP 未満) を得た。

爪に適用可能な組成物が得られた。それに顔料を含めることもできる。

【0076】

実施例 8

実施例 5 及び 6 のディスパーションから 4.6 重量 % の乾燥物質の水性ディスパーションを調製する。ついで、

— 4.6 重量 % の乾燥物質のポリマー水性ディスパーション 65 g

— DME (ジメチルエーテル) 35 g

を含むエアゾールを調製する。

【0077】

実施例 9

本発明のポリ (アクリル酸ブチル) / (スチレン / 中和メタクリル酸) の 22.3 重量 % の傾斜特性コポリマーの水性ゲルのレオロジー特性を、ポリ (アクリル酸ブチル) / (スチレン / 中和メタクリル酸) ジブロックコポリマーの様々な濃度の水性ゲルのものと比較して調べた。

【表 7】

ポリマー	モノマー	重量%	分子量
本発明の傾斜特性ポリマー (乾燥抽出物 22.3 %)	アクリル酸ブチル	59.6	Mn = 31110
	スチレン	17.5	Mw = 52930
	中和メタクリル酸	22.9	
ジブロック (比較例)	アクリル酸ブチル	63.6	Mn = 31600
	スチレン	18.2	Mw = 65000
	中和メタクリル酸	18.2	

測定を、蒸発防止装置を装着したサンドブラスト-チタン測定システムを装備した Haake RS 150 制御応力レオメータを用いて 25 °C で実施した。6 cm の直径と 2 ° の角度のコーン+プレート測定システムを使用した。サンプルを穏やかに位置させ (蒸発器速度 0.6 mm / 分)、測定を開始する前に 2 分間休止させた。

【0078】

粘弾性挙動 (振動での測定)

本発明に係るコポリマーは、特に応力を増大させる低周波数での、低コンシステンシー

により特徴付けられることを見出した。更に、コポリマーは調べた周波数範囲（0.01、1及び10Hz）全体にわたって実質的に同じ顕著な液体特性を有する。

傾斜特性コポリマーとジブロックコポリマーに対して1Hzで得られた線形粘弾性の比較により二種のコポリマー間の性質と挙動の差が分かる。22.3%の傾斜特性コポリマーは、2.4と1.04%の濃度でジブロックコポリマーゲルのもの間のかなり低いコンシステンシーを有する。傾斜特性コポリマーはジブロックコポリマーとは、ジブロックコポリマーの最も低濃度に対してさえ得られない、その顕著な液状特性において異なる。

【0079】

剪断下での挙動（制御速度及び制御応力下）

傾斜特性コポリマーに対して得られた流れ特性と種々の濃度（1.04重量%、2.4重量%、4.5重量%、7.13重量%及び11.4重量%の乾燥物質）のジブロックコポリマーに対して得られたものを比較すると、2種のコポリマーの間で大きな挙動差があることが分かる。 10

傾斜特性コポリマー（22.3%乾燥抽出物）は広い疑似プラトーを有しており、そこでは静的粘度(viscosity at rest)が1.04%のジブロックコポリマーのものより低い。傾斜特性コポリマーはジブロックコポリマーと比較すると、より高い応力と剪断速度から流動化する。傾斜特性コポリマーの流動化は非常にゆっくり生じ、その静的粘度は非常に強い剪断（ 1000 s^{-1} ）の作用下で5倍減少する。22.3%の傾斜特性コポリマーに対して非常に高い剪断速度で得られた粘度は、その静的粘度が1000倍高い11.4%のジブロックコポリマーに対して得られたものと等価である。 20

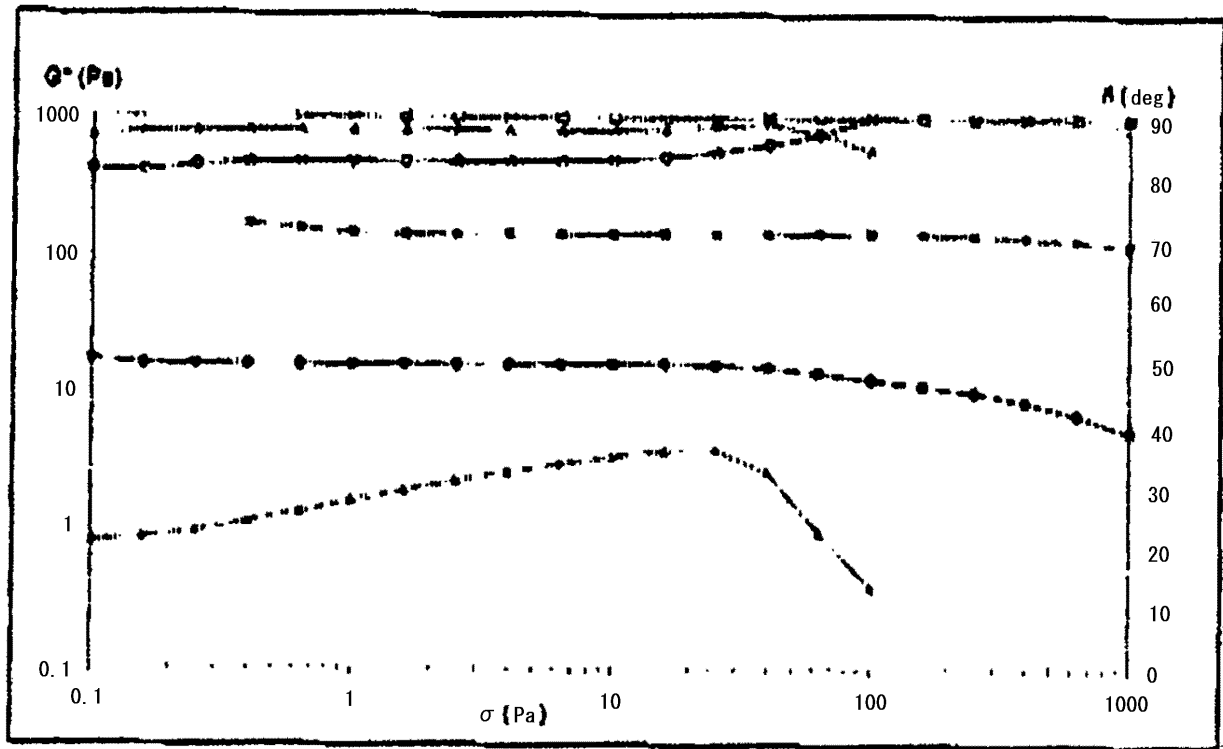
【0080】

結論は、本発明に係る傾斜特性コポリマーが低コンシステンシーと顕著な液体特性によって特徴付けられる一方、化学的に等価なジブロックコポリマーは、更に低い濃度（2%まで）の場合でさえ、高いコンシステンシーと顕著な固形の特性によって特徴付けられることである。

更に、傾斜特性コポリマーはジブロックコポリマーのものよりもかなり低い静的粘度（20倍まで低い）を持っている；それはジブロックコポリマーと比較して、少しだけ、剪断作用下でゆっくりと流動化する。

よって、高濃度で使用されるときでさえ、傾斜特性コポリマーを用いて得られる系は、遙かに低い濃度で使用される化学的に等価なジブロックで得られるものよりも、更に希薄（低静的粘度）である。 30

【表 8】



10

20

フロントページの続き(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

A 6 1 K 7/043

A 6 1 K 7/043

A 6 1 K 7/06

A 6 1 K 7/06

A 6 1 K 7/075

A 6 1 K 7/075

A 6 1 K 7/11

A 6 1 K 7/11

A 6 1 K 7/13

A 6 1 K 7/13

A 6 1 K 7/42

A 6 1 K 7/42

A 6 1 K 7/48

A 6 1 K 7/48