

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3648530号

(P3648530)

(45) 発行日 平成17年5月18日(2005.5.18)

(24) 登録日 平成17年2月25日(2005.2.25)

(51) Int. Cl.⁷

A61K 7/00

F I

A61K 7/00

J

請求項の数 20 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平9-534065	(73) 特許権者	ロリアル
(86) (22) 出願日	平成9年2月25日(1997.2.25)		フランス国 75008 パリ リュ ロ
(65) 公表番号	特表平11-507065		ワイヤル 14
(43) 公表日	平成11年6月22日(1999.6.22)	(74) 代理人	弁理士 志賀 正武
(86) 国際出願番号	PCT/FR1997/000335	(74) 代理人	弁理士 渡邊 隆
(87) 国際公開番号	W01997/035541	(72) 発明者	スバグ, アンリ
(87) 国際公開日	平成9年10月2日(1997.10.2)		フランス国 75016 パリ リュ エ
審査請求日	平成10年9月25日(1998.9.25)		ルランジェ 26
(31) 優先権主張番号	96/03814	(72) 発明者	ムーガン, ナタリー
(32) 優先日	平成8年3月27日(1996.3.27)		フランス国 75011 パリ リュ メ
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		ルラン 28

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可撓疎水性マクロモノマーによりグラフトされた固い疎水性骨格を持つコポリマーの化粧品における使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

25 より低いガラス転移温度 ($T'g$) を持つ疎水性マクロモノマー (M) からなる少なくとも1つのグラウトを備える、25 より高いガラス転移温度 (Tg) を持つ親水性コポリマーからなる骨格 (S) にグラフト化されたコポリマーを、メイクアップまたはスキンケア用組成物中に又は作製のために用いる使用であって、

骨格 (S) が：

(a) エチレン不飽和を持つモノマー (A) の少なくとも1種のモノマー又は混合物であって、

モノマー (A) が、

- 直鎖、分枝又は環式脂肪族アルコールから及び/又は芳香族アルコールから得られたアクリル酸又はメタクリル酸エステル又はアミド；

- 直鎖、分枝又は環式脂肪族アルコールから及び/又は芳香族アルコールから得られたビニル、アリル又はメタリルエステル又はアミド；

- オレフィン；

- フッ素化又はフッ素化アクリル酸又はビニルモノマー、及びそれらの混合物；

からなる群から選択されるモノマーまたは混合物；及び

(b) 極性及び親水性であり且つエチレン不飽和を持つモノマー (B) の少なくとも1種のモノマー又は混合物であって、

- 遊離形態において又はその他の部分的又は完全な中性化形態において、少なくとも1つ

の酸性官能基を含むモノマー；

- 遊離形態において又はその他の部分的又は完全な中性化形態において、少なくとも1つのスルホン酸官能基を含むモノマー；

- 遊離形態において又はその他の部分的又は完全な中性化形態において、リン酸又はホスホン酸官能基を含むモノマー；

からなる群から選択されるモノマーまたは混合物

の、ラジカル重合によって得られた親水性コポリマーからなる使用。

【請求項2】

グラフト化されたマクロモノマー(M)が25より低いガラス転移温度T_gを有するハイドロカーボン-含有、ハイドロフルオロカーボン-含有又はフルオロカーボン-含有疎水性マクロモノマーから選択される請求項1記載の使用。

10

【請求項3】

グラフト化されたマクロモノマー(M)が10より低いガラス転移温度T_gを有する請求項1又は2記載の使用。

【請求項4】

グラフト化されたマクロモノマー(M)が20で40dyne/cmより低いか又は等しい表面張力を一般的に有する請求項1から3のいずれか1項記載の使用。

【請求項5】

グラフト化されたマクロモノマー(M)が立体排除クロマトグラフィーによってピーク先端で測定される、200から20000までの範囲の平均分子量を有する請求項1から4のいずれか1項記載の使用。

20

【請求項6】

グラフト化されたマクロモノマー(M)が：(a)25より低いT_gを持ち、且つビニル、アリル、メタリル、(メタ)アクリロイル、エタクリロイル、ビニルベンゾイル、ビニルベンジル、C1-C4アルケニル又はC1-C6シクロアルケニルから選択される末端基或いは骨格(S)又はそれを構成するモノマーと相互反応することができる末端反応性官能基或いは重縮合中に参加することができる末端反応性官能基で表される直鎖又は分枝したC2-C18アルキルアクリレート又はメタクリレートのポリマー又はコポリマー；

(b)25より低いT_gを持ち、且つエチレン性不飽和を持つ末端基或いは骨格(S)又はそれを構成するモノマーと相互反応することができる末端反応性官能基或いは重縮合中に参加することができる末端反応性官能基で表されるポリオレフィン；

30

(c)25より低いT_gを持ち、且つエチレン性不飽和を持つ末端基或いは骨格(S)又はそれを構成するモノマーと相互反応することができる末端反応性官能基或いは重縮合中に参加することができる末端反応性官能基で表されるビニルポリマー；

(d)25より低いT_gを持ち、且つエチレン性不飽和を持つ末端基或いは骨格(S)又はそれを構成するモノマーと相互反応することができる末端反応性官能基或いは重縮合中に参加することができる末端反応性官能基で表されるフッ素化又は過フッ素化されたモノマーのポリマー又はコポリマー；

(e)25より低いT_gを持ち、且つエチレン性不飽和を持つ末端基或いは骨格(S)又はそれを構成するモノマーと相互反応することができる末端反応性官能基或いは重縮合中に参加することができる末端反応性官能基で表されるポリエステル；

40

から成る群から選択される請求項1から5のいずれか1項記載の使用。

【請求項7】

マクロモノマーが：モノメタクリレート末端を持つポリ(ブチルアクリレート)マクロモノマー；モノメタクリレート末端を持つポリ(ブチルアクリレート)マクロモノマー；モノアクリレート又はモノメタクリレート末端を持つポリ(2-エチルヘキシルアクリレート)マクロモノマー；ポリ(ドデシルアクリレート)又はポリ(ドデシルメタクリレート)マクロモノマー；ポリ(ステアリルアクリレート)又はポリ(ステアリルメタクリレート)マクロモノマー；ポリエチレンマクロモノマー；ポリプロピレンマクロモノマー；ポリエチレン/ポリプロピレンコポリマーマクロモノマー；ポリエチレン/ポリブチレンコ

50

ポリマーマクロモノマー；ポリブタジエンマクロモノマー；ポリイソブレンマクロモノマー；3から4のみの繰り返し単位を備える水素化ポリブタジエン又は水素化ポリイソブレンマクロモノマー、とりわけフィトール(3,7,11,15-テトラメチルヘキサデカ-2-エン-1-オール)アクリレート又はメタクリレート；パーフルオロアルキル(メタ)アクリレートホモポリマー又はコポリマー；又は長炭質配列からなる脂肪族ポリエステル、からなる群から選択される請求項6記載の使用。

【請求項8】

グラフト化マクロモノマー(M)が、グラフト化コポリマーの全重量について1から60重量%までの範囲の割合で本発明のコポリマーの組成物中に存在する請求項1から7のいずれか1項記載の使用。

10

【請求項9】

グラフト化コポリマーが、立体排除クロマトグラフィーによるピーク先端によって測定される、10000から5000000までの範囲の平均分子量を持つ請求項1から7のいずれか1項記載の使用。

【請求項10】

グラフト化されたコポリマーの骨格(S)が、35より高いか又は等しいガラス転移温度Tgを有する請求項1から8のいずれか1項記載の使用。

【請求項11】

モノマー(A)が：メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチルアクリルアミド、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルベンゾエート、ビニルtert-ブチルベンゾエート、エチレン、プロピレン、スチレン又は置換されたスチレン、又はそれらの混合物、からなる群から選択される請求項1から10のいずれか1項記載の使用。

20

【請求項12】

アニオン性モノマー(B)が、モノカルボン酸；ジカルボン酸又は酸無水物、同様にそれらのモノエステル又はモノアミド；ビニル-又はスチレンスルホン酸；又は2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、上記モノマーは遊離形態又はその他の部分的又は完全な中性化形態とされる、から選択される請求項1から11のいずれか1項記載の使用。

30

【請求項13】

化粧品用として許容されるビヒクル中に、請求項1から12のいずれか1項記載の少なくとも一つのグラフト化コポリマーを含むことを特徴とするメイクアップまたはスキンケア用組成物。

【請求項14】

化粧品組成物におけるグラフト化コポリマーの濃度が、一般的に該組成物の全重量に比して0.1から50%の間であることを特徴とする請求項13記載の組成物。

【請求項15】

化粧品用として許容されるビヒクルが、水、1種又はそれ以上の化粧品用に許容される有機溶剤又はその他の水と、1種又はそれ以上の化粧品用に許容される有機溶剤の混合物からなることを特徴とする請求項13又は14記載の組成物。

40

【請求項16】

化粧品用に許容される有機溶剤が低級C₁-C₄アルコールから選択される請求項15記載の組成物。

【請求項17】

グラフト化コポリマーが、該組成物用のビヒクル中に溶解又は分散されることを特徴とする請求項13から16のいずれか1項記載の組成物。

【請求項18】

鉱油、植物油、動物油又は合成油、動物、化石、植物、鉱物又は合成のワックスのような脂質物質、有機溶剤、増粘剤、柔軟剤、抗起泡剤、保湿剤、湿潤剤、処理剤、抗発汗剤、

50

塩基性化剤、酸性化剤、UV - A 又は UV - B 又は広域スペクトルサンスクリーン、染料、顔料、香料、可塑剤、保存料、アニオン性、非イオン性又は両性の有機ポリマー及びプロペラントから選択される通常の化粧品用添加物を含むことを特徴とする請求項13から17のいずれか1項記載の組成物。

【請求項19】

皮膜形成剤としての、又は皮膜形成剤用の添加物としての、化粧品又は皮膚科学組成物中に及びその作製における、請求項1から14のいずれか1項に記載のグラフト化コポリマーの使用。

【請求項20】

請求項13から18のいずれか1項記載の組成物を髪を除くケラチン性物質に塗布することを 10
含むことを特徴とするケラチン性物質の処理方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、化粧品又は皮膚科学的組成物中に又はその作製のために、ラジカル重合によって又は重縮合によって得られ且つ可撓疎水性マクロモノマー (flexible hydrophobic macromonomers) によりグラフトされた固い親水性骨格を持つコポリマーの使用、及び用いられる組成物に関する。

多くの美容的適用、特に毛髪、皮膚又はまつげの処理 (treatment) 又はケア (care) 用に意図されるものとして、処理及び乾燥するべき基質に適用した後、機械的特性及び粘着特性を有する堆積物 (deposit) の形成が可能となるポリマーが使用される。この点に鑑みて、その目的は界面活性剤の水溶液の作用の下で容易に除去するために、本質的に親水性であるポリマーを見出すことである。同時に、その目的は、一方で環境水分への抵抗性、特に接触に対して非吸湿性である堆積物、雨への抵抗性を持つ堆積物 (毛髪への適用又は皮膚への適用) 又は涙液への抵抗性を持つ堆積物 (マスカラ) のための疎水性表面の堆積物を得ることである。一方、その目的は、一般的に化粧品中の疎水性物質によって与えられる、その接触を和らげるような化粧特性を導入するための疎水性堆積物を見出すことである。 20

これら全ての特性を組み合わせるために、親水性の異なる及び疎水性の異なるポリマーが、一般的に混合され又はその他の親水性ポリマーが疎水性物質と結合して用いられる。良好な機械特性と粘着特性及び疎水性表面の全てを得るために該堆積物を乾燥した後、これらの混合物の層状構造を完全に制御することは一般に困難であった。 30

堆積されたポリマーに関する別な問題は、毛髪用液体において、特に形状保持用の又は毛髪のセッティング (整髪) 用の製品に関連して発生する。これは、良好な整髪とこの整髪状態の良好な保持及び櫛又はブラシの通りを容易にすることを同時に得るために、堆積されるポリマーの特性を調整することがしばしば困難となることによる。これは、良好な整髪性を達成するために、そのセッティングポリマーが室温でその相転移温度に至るために可塑化することによる。これらの状態の下では、櫛又はブラシの通りが困難となる。

本発明の目的の一つは、かくして、化粧品又は皮膚科学的組成物において、疎水性表面を与え且つ界面活性剤の水溶液の作用の下で容易に除去することができる満足し得る皮膜形成特性を持ったポリマーを使用することである。

本発明の別な目的は、ヘアスタイリング組成物中への及びその製造用に、櫛又はブラシの通りを非常に容易にするために可塑剤の添加を必要としない又は少なくとも少量の可塑剤とともに、機械的ストレスを軽視し得る高い抵抗性のあるセッティングの有意な特性と良好な堅さの両方を有するポリマーを使用することである。 40

本出願人は、驚くべきことに、これらの目的が、親水性で且つ固い骨格の、さらに骨格の鎖上に少なくとも1つの可撓疎水性マクロモノマーのグラフトを含み、ラジカル重合によって又は重縮合によって得られるコポリマーからなる、特異的なグラフト化コポリマーを、化粧品又は皮膚科学組成物中に又はその製造のために使用することによって達成し得ることを見出した。

本発明の主題は、25 より高いガラス転移温度を持ち、ラジカル重合によって又は重縮合によって得られた骨格 (S) の鎖上に、25 より低いガラス転移温度を持つ疎水性マクロ 50

モノマー (M) からなる少なくとも1つのグラフトを備える、親水性コポリマーからなる骨格 (S) にグラフト化されたコポリマーを、化粧品又は皮膚科学的組成物中に又は作製のために用いることを特徴とする使用である。

本発明はまた、化粧品用として許容される媒体中に、25 より高いガラス転移温度を持ち、ラジカル重合によって又は重縮合によって得られた骨格 (S) の鎖上に、25 より低いガラス転移温度を持つ疎水性マクロモノマー (M) からなる少なくとも1つのグラフトを備える、親水性コポリマーからなる骨格 (S) にグラフト化された少なくとも1種のグラフト化コポリマーを含む化粧品又は皮膚科学組成物にも関する。

別な主題は、以下の説明と実施例に鑑みて明らかになるであろう。

「親水性コポリマー」は、明細書のテキストを通して、水、低級 ($C_1 - C_4$) アルコール、又は水と低級アルコールとの混合物中に溶解する又は分散可能である何れかのコポリマーを意味するものと解される。

10

「疎水性ポリマー」は、明細書のテキストを通して、水、低級 ($C_1 - C_4$) アルコール、又は水と低級アルコールとの混合物中に溶解しない何れかのポリマーを意味するものと解される。

「マクロモノマー」は、明細書のテキストを通して、本発明のコポリマーの骨格 (S) を構成するモノマーとともにラジカルルートによって重合する及び該骨格 (S) のポリマー鎖上にグラフト化することができるエチレン性不飽和を持つ何れかの基；或いは骨格 (S) のモノマー (A) と (B) と又はその他に形成前の骨格 (S) と反応することができる反応性官能基を適正な一端上に備える何れかのオリゴマーを意味すると解される。

20

本発明のコポリマーの骨格 (S) のポリマー鎖に共有結合によってグラフトしたマクロモノマー (M) は、好ましくは、25 より低いガラス転移温度 T_g を有する、ハイドロカーボン - 含有、ハイドロフルオロカーボン - 含有、又はフルオロカーボン - 含有マクロモノマーから選択される。

該マクロモノマー (M) は、好ましくは10 より低いか又は等しい、さらに好ましくは0 より低いか又は等しいガラス転移温度 T_g を有する。

さらに、該マクロモノマー (M) は、疎水性、すなわち水中で不溶であり、且つ一般的に20 で40dyne/cmより低いか又は等しい表面張力を有する。

それらは好ましくは、立体排除クロマトグラフィーによってピーク先端で測定される、200から20000の範囲の平均分子量を示す。

30

本発明のコポリマー上にグラフトされるマクロモノマーの中では、次のものを挙げる事ができる：

(a) 25 より低い T_g を持ち、且つビニル、アリル、メタリル、(メタ)アクリロイル、エタクリロイル、ビニルベンゾイル、ビニルベンジル、 $C_1 - C_4$ アルケニル又は $C_1 - C_6$ シクロアルケニルから選択される末端基或いは骨格 (S) 又はそれを構成するモノマーと相互反応することができる末端反応性官能基 (-OH、-NH₂、-COOH又は無水物のような) 或いは重縮合中に参加することができる末端反応性官能基 (ジオール、ジアミン又はジカルボン酸のような) で表される直鎖又は分枝した $C_2 - C_{18}$ アルキルアクリレート又はメタクリレートのポリマー又はコポリマー、特に挙げる事ができるものは：東亜合成社によって [lacuna] の名称の下に販売される製品のようなモノメタクリレート末端を持つポリ (ブチルアクリレート) マクロモノマー；モノメタクリレート末端を持つポリ (ブチルアクリレート) マクロモノマー；モノアクリレート又はモノメタクリレート末端を持つポリ (2 - エチルヘキシルアクリレート) マクロモノマー；ポリ (ドデシルアクリレート) 又はポリ (ドデシルメタクリレート) マクロモノマー；ポリ (ステアリルアクリレート) 又はポリ (ステアリルメタクリレート) マクロモノマーである；

40

(b) 25 より低い T_g を持ち、且つエチレン性不飽和を持つ末端基或いは骨格 (S) 又はそれを構成するモノマーと相互反応することができる末端反応性官能基或いは重縮合中に参加することができる末端反応性官能基で表されるポリオレフィン、特に挙げる事ができるものは：ポリエチレンマクロモノマー；ポリプロピレンマクロモノマー；ポリエチレン/ポリプロピレンコポリマーマクロモノマー；ポリエチレン/ポリブチレンコポリマ

50

ーマクロモノマー；ポリブタジエンマクロモノマー；ポリイソブレンマクロモノマー；3から4のみの繰り返し単位を備える水素化ポリブタジエン又は水素化ポリイソブレンマクロモノマー、とりわけフィトール（3,7,11,15-テトラメチルヘキサデカ-2-エン-1-オール）アクリレート又はメタクリレートである；

（c）25より低いT'gを持ち、且つエチレン性不飽和を持つ末端基或いは骨格（S）又はそれを構成するモノマーと相互反応することができる末端反応性官能基或いは重縮合中に参加することができる末端反応性官能基で表されるビニルポリマー；

（d）25より低いT'gを持ち、且つエチレン性不飽和を持つ末端基或いは骨格（S）又はそれを構成するモノマーと相互反応することができる末端反応性官能基或いは重縮合中に参加することができる末端反応性官能基で表されるフッ素化又は全フッ素化されたモノマーのポリマー又はコポリマー、特に挙げることができるものは、パーフルオロアルキル（メタ）アクリレートホモポリマー又はコポリマーである；

（e）25より低いT'gを持ち、且つエチレン性不飽和を持つ末端基或いは骨格（S）又はそれを構成するモノマーと相互反応することができる末端反応性官能基或いは重縮合中に参加することができる末端反応性官能基で表されるポリエステル、特に挙げることができるものは、12-ヒドロキシステアリン酸又は長炭質配列からなる脂肪族ジオール（例えばヘキサンジオール）のポリセバシン酸のポリエステルのような長炭質配列からなる脂肪族ポリエステルである。

マクロモノマー（M）は、グラフト化コポリマーの全重量について1から60重量%までの範囲の割合で本発明のコポリマーの組成物中に存在させる。

本発明によるグラフト化コポリマーは、好ましくは立体排除クロマトグラフィーによるピーク先端によって測定される、10000から5000000までの範囲の平均分子量を示す。

それらは一般に親水性、すなわち水性媒体又は低級アルコールに基づくアルコールの又は水/アルコール媒体中に溶解又は分散可能である。それらは非イオン性、アニオン性、カチオン性又は両性とすることができ、そのイオン性基は好ましくは親水性を導入するために骨格（S）の構造中に配置される。

本発明のコポリマーの骨格（S）は、25よりも高い、さらに好ましくは35よりも高いか又は等しい相転移温度Tgを有する。

本発明のコポリマーの骨格（S）は、ラジカル重合によって又は重縮合によって得られたコポリマーからなる。

ラジカルルートによって得られた骨格（S）は、好ましくは：

（a）エチレン不飽和を持つモノマー（A）の少なくとも1種のモノマー又は混合物の、及び

（b）極性及び親水性であり且つエチレン不飽和を持つモノマー（B）の少なくとも1種のモノマー又は混合物の、

重合によって得られる。

タイプ（A）のモノマーは、

例えば：

- メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチルアクリルアミドのような、直鎖、分枝又は環式脂肪族アルコール、好ましくはC₁-C₄アルコールから及び/又は芳香族アルコールから得られたアクリル酸又はメタクリル酸エステル又はアミド；

- ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニル安息香酸、ビニルtert-ブチル安息香酸のような直鎖、分枝又は環式脂肪族アルコールから及び/又は芳香族アルコール、好ましくはC₁-C₆アルコールから得られたビニル、アリル又はメタリルエステル又はアミド；

- エチレン、プロピレン、スチレン又は置換されたスチレンのようなオレフィン；

- フッ素化又は全フッ素化アクリル酸又はビニルモノマー；

- それらの混合物；

10

20

30

40

50

からなる群から選択される。

本発明のタイプ(B)のモノマーは、エチレン性不飽和を持つアニオン性、カチオン性、両性又は非イオン性、親水性及び極性のモノマー、又はそれらの混合物から選択される。アニオン性モノマー(B)の中では：

- アクリル酸、メタクリル酸又はクロトン酸のようなモノカルボン酸；マレイン酸、二酸(diacid)におけるモノエステル又はモノアミド形態の、又はイタコン酸のようなジカルボン酸又は酸無水物、同じくそれらのモノエステル又はモノアミドのような、遊離形態において又はその他の部分的又は完全な中性化形態において、少なくとも1つの酸性官能基を含むモノマー；

- ビニル-またはスチレンスルホン酸又は2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のような、遊離形態において又はその他の部分的又は完全な中性化形態において、少なくとも1つのスルホン酸官能基を含むモノマー；

- 遊離形態において又はその他の部分的又は完全な中性化形態において、リン酸又はホスホニウム酸官能基を含むモノマー

を挙げることができる。

アニオン性モノマー(B)は、好ましくは、例えば水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムのような無機の塩基、又は例えば、2-アミノ-1-メチル-1-プロパノール(AMP)、トリエタノールアミン、トリスプロパノールアミン(TIPA)、モノエタノールアミン、トリ(2-ヒドロキシプロピル)アミン、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール(AMPD)又は2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオールからなる群から得られるアミノアルコールのような一塩基化合物によって部分的に又は完全に中性化される。

カチオン性モノマー(B)の中では：

- ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、ビニルアミン、ビニルピリジン又はジアリルジメチルアンモニウムクロライドのような遊離形態において又はその他の部分的又は完全な中性化形態において、少なくとも1つのアミン官能基を含むモノマー、

を挙げることができる。

カチオン性モノマー(B)は、好ましくは、塩酸、酢酸、乳酸又はグリコール酸のような無機又は有機酸によって部分的又は完全に中性化され、又はその他にアルキル、シクロアルキル又はアリールハライド又はジアルキル硫酸エステル(ジメチル又はジエチル硫酸エステル)によって部分的に又は完全に第四級化される。

両性モノマー(B)の中では、可動性ハロゲンを持つカルボン酸(クロロ酢酸ナトリウム)のナトリウム塩によって又は環式サルトン(プロパンサルトン(propanesultone))によって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の部分的な又は完全な第四級化によって得られるカルボキシベタイン又はスルホベタインを挙げることができる。

非イオン性モノマー(B)の中では：

- 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート又は2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートのような、 $C_1 - C_4$ ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；

- アクリルアミド、メタクリルアミド又はジ($C_1 - C_4$)アルキル(メタ)アクリルアミドのようなアクリルアミド；

- N-ビニルピロリドン；

- エチレングリコール(メタ)アクリレート、ジエチレングリオール(メタ)アクリレート或いはヒドロキシル又はエーテル端を持つポリエチレングリコールの(メタ)アクリレート、

を挙げることができる。

重縮合によって得られた骨格(S)は、好ましくは：

(a) 重縮合可能であるモノマー(A')の少なくとも1種又はその混合物、及び任意に
(b) 水、アルコール性媒体又は水性/アルコール性媒体中に溶解性又は分散可能性を与える少なくとも1つの親水性官能基を運ぶ、モノマー(A')と重縮合可能とされるモノマ

10

20

30

40

50

ー又はモノマーの混合物(B')、該モノマー(A')と(B')は骨格(S)の相転移温度T_gが25より高くなるように選択されている、
の結果として得られる。

重縮合タイプの骨格(S)は、例えば、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン又はポリエステルアミドから選択される。

本発明に従うグラフト化ポリマーは、骨格(S)を構成している上述した通りのモノマー(A)と(B)、及び該モノマー(A)と(B)とコポリマー化が可能なエチレン性不飽和を有する基を適当な一端上に示すマクロモノマー(M)の直接的なラジカルコポリマー化によって得ることができる。

その直接ラジカルコポリマー化は、相互溶媒(mutual solvent)又は相互溶媒の混合物中の溶液において実行することができる。それは異質溶媒、特に水中の懸濁物又はエマルジョンにおいて実行することができ、マクロモノマーは上述したモノマー(A)と(B)との混合物中に溶解されている。

骨格(S)がポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン又はポリエステルアミドのような重縮合物である場合、本発明に従うグラフト化コポリマーは、骨格(S)を構成している上述した通りのモノマー(A')と(B')、及び該モノマー(A')と(B')とコポリマー化が可能な二末端反応性官能基(例えば、ジオール、ジアミン、ジカルボン酸又は無水物)を適当な一端上に示すマクロモノマー(M)との直接的な重縮合によって得ることができる。

その直接重縮合は、エステル化反応、アミド化反応、エステル交換反応又はアミド交換反応タイプの反応に従う、溶液中、分散物中又は相互溶媒中の溶液において実行することができる。

最後に、本発明によるグラフト化コポリマーは、適当は反応性末端官能基、好ましくはある種の一官能性の(アミン、アルコール、カルボン酸、無水物、エポキシ、のような)、骨格(S)と相互反応することができる基を示すマクロモノマー(M)とともに、前もって合成された骨格(S)のコポリマーを反応させることによって得ることもできる。その反応は一般に溶液中又は相互溶媒中で実行される。

本発明による化粧品又は皮膚科学組成物は、かくして化粧品用に許容されるビヒクル中に、例えば毛髪又はメイクアップの分野又は代替的な皮膚のケアの分野又は皮膜形成物質の使用が望まれる又はその後得られる何れかの別な美容的な分野において、その変化に対向する適用のために上述したポリマーを含む。

本発明に従うグラフト化ポリマーは、化粧品又は皮膚科学組成物中に、及びその製造のために、皮膜形成剤として単独で、又はその他の通常の皮膜形成剤に加えて用いることができる。

本発明による好ましい適用の標的の中では：

- 毛髪用製品の分野(洗浄、毛髪美化のためのケア)、ここで本発明による組成物はエアゾール、フォーム、シャンプー、コンディショナー、スタイリングまたは処理用ローション又はゲル、又はヘアーシェーピング又はヘアーセッティング又は代替的な固定ラッカー又はローションの形態において提供することができる。

- メイクアップ製品、特に爪、まつげ又は唇のメイクアップ用の分野、ここで本発明による組成物は、ネイルパニッシュ、マスカラ又はアイライン、又はリップスティックの形態において提供することができる。

- スキンケア製品の分野において(クリーム、乳液、ローション、マスク、セラ(serums)又は抗日光製品)。

本発明の化粧品又は皮膚科学組成物においてグラフト化コポリマーの濃度は、一般に組成物の全重量の0.1から505の間であり、好ましくは1から30%の間である。それは考察される化粧品又は皮膚科学的な適用に従い変化する。

ネイルパニッシュのケースにおいて、この割合は一般に、本発明のコポリマーが皮膜形成剤として単独使用される場合には30重量%より大きいか又は等しくされる。

本発明による組成物のための化粧品用として許容されるビヒクルは、好ましくは水、化粧

10

20

30

40

50

品用として許容される一種又はそれ以上の有機溶媒又はその他に水と化粧品用として許容される一種又はそれ以上の有機溶媒との混合物からなる。

使用するこれら有機溶媒の中では、エタノールのような低級 $C_1 - C_4$ アルコールが好ましい。

本発明によるグラフト化コポリマーは本発明の組成物用のビヒクル中に溶解され又は分散物とされる。

その組成物はそれに加え、勿論、特異的な化粧品的適用においてそれを許容させるために意図される各種のアジュバントを含むことができる。

本発明による組成物は、鉱油、植物油、動物油又は合成油、動物、化石、植物、鉱物又は合成のワックスのような脂質物質、有機溶剤、増粘剤、柔軟剤、抗起泡剤、保水剤、保湿剤、処置剤（毛髪損失に抗するための剤、抗フケ剤、など）、抗発汗剤、塩基性化剤、UV-A又はUV-B又は広域スペクトルサンスクリーン、染料、顔料、香料、可塑剤、保存料、本発明のグラフト化コポリマーと共存させ得るアニオン性、非イオン性又は両性の有機ポリマー、及び該組成物がエアゾール形態で提供される場合、プロペラント、から選択される通常の化粧品用添加物を含むことができる。

勿論、当業者であれば、本発明による組成物に固有の有利な特性がそれら考察される添加物によって有害な影響を及ぼすことがないか或いは実質的に無いようにするために上述した付加的な添加化合物を注意深く選択するであろう。

本発明の別の主題は、皮膚、毛髪、頭皮、まつげ、眉毛、爪又は唇のようなケラチン物質の美容的処理のための方法であり、それは上述した通りの組成物を後者に適用することを含むことを特徴としている。

下記の実施例は、本発明を説明するためのものであり、しかしながら本質を制限するものではない。

製造実施例 1 から 6

実施例 1: 0H 終端を持ち且つ 1150 の分子量を持つポリ (2 - エチルヘキシルアクリレート) テロマー (telomer) の作製

以下のものが、窒素散布器、還流コンデンサー、中心の機械的攪拌及び温度計を持つ反応器内に連続して導入される: 52.1g の 2 - エチルヘキシルアクリレート、100g のテトラヒドロフラン、3.9g のメルカプトエタノール及び 0.5g のアゾビスイソブチロニトリル。その混合物は窒素通気しながら室温で攪拌しつつ均質化される。その混合物はその後、攪拌しつつ窒素通気を維持しながら 66 に加熱し、そして 24 時間これらの条件の下で反応させる。その合成の終了時、その混合物は反応器中で大気圧で濃縮され、次いでメルカプトエタノール残留分が 10^{-2} ミリバールの減圧を確立することによって留去される。かくて油の形態においてテロマー (telomer) が得られる。

最終的なヒドロキシナンバーは 48.9 であり、1 の機能化のための 1150 の分子量に一致する。

テトラヒドロフラン中の立体排除クロマトグラフィーによる分子量の分布の特徴は 1720, 700, 460 及び 170 で 4 つのメインピークを与える。

実施例 2: 実施例 1 のテロマーから得られたアクリレート終端を持つマクロモノマー (M) の作製

30g の実施例 1 のテロマー (0.0262 モル)、3.2g のトリエチルアミン及び 60g のトルエンが、中心の攪拌器、温度計及び還流コンデンサーを持つ 500ml 反応器内に導入される。10g のトルエン中に 2.85g (0.0312 モル) の塩化アクリロイルを入れた滴下ファンネル (dropping funnel) が反応器上に配置される。その反応器は 5 に冷却されそして塩化アクリロイル溶液が 10 以下の温度を維持しながら滴下により導入される。添加が一度実行され、その混合物は攪拌しながら室温に戻され、その反応が 18 時間維持される。

得られた溶液はトリエチルアミン塩酸塩の沈殿を除去するために、焼結ガラスを通して濾過される。得られた濾液は 500ml の塩化メチレンで希釈され、且つ水で二度抽出される。

抽出の後、その溶液はロータリーエバポレーターによって真空下で濃縮することによって溶媒を取り除く。総合的な 80% の収率 (実施例 1 のテロマー化段階及び機能付加の段階)

10

20

30

40

50

が、かくて得られる。その生成物は油状の形態において提供される。

テトラヒドロフラン中の立体排除クロマトグラフィーによる分子量の分布の特徴は1900, 880, 580及び350で4つのメインピークを与える。

このマクロモノマーの理論上のガラス転移温度 T_g は、ポリマーハンドブック, 第3版、Wiley Interscienceに従って - 50 より下である。

実施例3:0H終端を持ち且つ4650の分子量を持つポリ(2-エチルヘキシルアクリレート) テロマーの作製

その作製は、52.1gの2-エチルヘキシルアクリレート、100gのテトラヒドロフラン、1gのメルカプトエタノール及び0.45gのアゾビスイソブチロニトリルを用い、実施例1と同じ条件の下に実行される。

最終的なヒドロキシナンバーは72であり、1の機能化のための4650の分子量に一致する。実施例4:実施例3のテロマーから得られたアクリレート終端を持つマクロモノマー(M)の作製

その作製は:

- 反応器中に:30gの実施例3のテロマー(0.0066モル)、0.78gのトリエチルアミン及び70gのトルエン;

- 滴下ファンネル中:10gのトルエン中に0.7g(0.0079モル)の塩化アクリロイル、を用いて、実施例2と同じ条件の下に実行される。

総合的に80%の収率(実施例3のテロマー化段階及び機能付与化段階)がかくて得られる。その生成物は油状の形態において提供される。

立体排除クロマトグラフィーによる分子量の分布の特徴は4300の分子量に相当する1つのメインピークを与える。

このマクロモノマーの理論上のガラス転移温度 T_g は、ポリマーハンドブック, 第3版、Wiley Interscienceに従って - 50 より下である。

実施例5:実施例2のマクロモノマー(M)からのグラフト化アクリル酸コポリマーの作製
グラフト化アクリル酸コポリマーが、下記の組成物:

- tert-ブチルアクリレート	60重量%
- アクリル酸	20重量%
- 実施例2のマクロモノマー(M)	20重量%

から作製される。

100gの上記モノマーの混合物、100gのエタノール及び1mlの97% tert-ブチルペルオキシ(2-エチルヘキサノエート)(Trigonox 21 Sの名称の下にAkzo社によって販売)が、中心の攪拌器、還流コンデンサー、温度計及び窒素散布器を持つ反応器内に導入される。その混合物は、均質化するために窒素通気の下、室温で攪拌される。次いでそれは攪拌及び窒素通気しながら還流状態(78)とする。反応は18時間これらの条件の下で生じさせる。その合成の終わりの時点で、その混合物は室温に戻され、ほぼ50mlの酢酸エチルで希釈され、さらに該ポリマーは8Lの石油エーテルから溶液の沈殿により純化される。その沈殿は50の温度で真空下、一定重量となるまで乾燥する。

その収率は80%である。そのアシッドナンバーは168.5である。

立体排除クロマトグラフィーによる分子量の分布の特徴は101000の分子量に相当するただ1つのメインピークを与える。

DSC(示差走査熱量測定法)により測定される、骨格のガラス転移温度 T_g は73である。

実施例6:実施例4のマクロモノマー(M)からのグラフト化アクリル酸コポリマーの作製
グラフト化アクリル酸コポリマーは下記の組成物から作製される:

- tert-ブチルアクリレート	60重量%
- アクリル酸	20重量%
- 実施例4のマクロモノマー	20重量%

その作製は実施例5と同じ条件の下で実行される。

収率は85%である。そのアシッドナンバーは180である。

立体排除クロマトグラフィーによる分子量の分布の特徴は115400の分子量に相当するただ

10

20

30

40

50

1つのメインピークを与える。

DSC（示差走査熱量測定法）により測定される、骨格のガラス転移温度Tgは90 である。
 実施例7:アクリルアミド終端を有するポリイソブチレンマクロモノマー（P）の作製
 出発材料は、第1アミン終端を持つポリイソブチレンマクロモノマーであり、テトラヒドロフランを溶離剤とし且つポリスチレンを標準物とするマイクロスタイラゲル（microstyragel）カラムによる立体排除クロマトグラフィーによって測定されるGPCピーク先端で2000に等しい重量を持つ、[Iacuna]社によってKerocom PIBAの名称の下に販売される市販品である。ラジカルルートによって重合化することができるマクロモノマーを得るために、アミノ終端を持つこのポリイソブチレンは塩化アクリロイルと反応させる。

50gのマクロモノマーKerocom PIBA（0.05モル）、6.06gのトリエチルアミン（0.06モル）及び100gのトルエンが、中心の機械的攪拌器、温度計及び還流コンデンサーを持つ500mlの反応器内に導入される。その混合物は反応物が溶解するように攪拌され、さらに氷浴中で冷却される。20gのトルエン中に5.43g（0.06モル）の塩化アクリロイルを含有した滴下ファンネルが反応器の上に配置される。この溶液が、0 と10 の間に反応混合物の温度を維持し攪拌しながら反応器内に滴下して加える。その添加の終了時点で、その温度は25 に上昇させ、これらの条件は18時間維持される。

トルエンが反応混合物から蒸発され、そして300gのジクロロメタンが加えられる。この溶液は、100g/LのNaCl水溶液で抽出され、300gの塩溶液が用いられる。抽出は滴下ファンネルにおいて実行される。3回連続の抽出が同じ条件の下に実行される。最後に有機相が回収され、Na₂SO₄で乾燥される。ジクロロメタンがその後アクリルアミド終端を持つマクロモノマーを得るためにロータリーエバポレーターにより留去される。

その収率は72%である。

その分子の大きさはテトラヒドロフランを溶離剤とし且つポリスチレンを標準物とするマイクロスタイラゲル（microstyragel）カラムによる立体排除クロマトグラフィーによって測定されるGPCピーク先端で2480である。

実施例8:実施例7のマクロモノマー（P）からのグラフト化アクリル酸コポリマーの作製
 グラフト化アクリル酸コポリマーは下記の組成物から作製される：

- tert - ブチルアクリレート 70重量%
- アクリル酸 20重量%
- 実施例7のマクロモノマー（P） 10重量%

100gの上述のモノマーの混合物、60gのテトラヒドロフラン及び40gのクロロヘキサン、及び1mlの97% tert - ブチルペルオキシ（2 - エチルヘキサノエート）（Trigonox 21 Sの名称の下にAkzo社によって販売）が、中心の攪拌器、還流コンデンサー、温度計及び窒素散布器を持つ1リットルの反応器内に導入される。その混合物は均質化するために窒素通気下、室温で攪拌される。その混合物はその後攪拌と窒素通気しながら78 に加熱される。反応はこれらの条件下で18時間行われる。その合成の終わりの時点で、混合物は室温に戻され、さらにほぼ200gの酢酸エチルで希釈され、且つそのポリマーは6Lの石油エーテルから溶液の結晶化によって精製される。その沈殿は45 の温度で真空下、一定の重量になるまで乾燥される。

その収率は90%である。そのアシッドナンバーは167である。

立体排除クロマトグラフィーによる分子量の分布の特徴は54300の分子量に相当するただ1つのメインピークを与える。

DSC（示差走査熱量測定法）により測定される、骨格のガラス転移温度Tgは80 である。
 実施例9:ポリ（ブチルアクリレート）グラフトを含有するアクリル酸コポリマーの作製
 グラフト化アクリル酸コポリマーは下記の組成物から作製される：

- tert - ブチルアクリレート 60重量%
- アクリル酸 20重量%
- 東亜合成社によりAB - 6の名称の下に販売される - 30 のTgと6000の数平均分子量を持つポリ（ブチル）アクリレートマクロマー 20重量%

100gの上記モノマーの混合物、100gのエタノール及び1mlの97% tert - ブチルペルオキシ

10

20

30

40

50

(2-エチルヘキサノエート)(Trigonox 21 Sの名称の下にAkzo社によって販売)が、中心の攪拌器、還流コンデンサー、温度計及び窒素散布器を持つ1リットルの反応器内に導入される。その混合物は均質化するために窒素通気下、室温で攪拌される。その混合物はその後攪拌と窒素通気しながら78 に加熱される。反応はこれらの条件下で18時間行われる。その合成の終わりの時点で、混合物は室温に戻され、さらにほぼ200gの酢酸エチルで希釈され、且つそのポリマーは6Lの石油エーテルから溶液の結晶化によって精製される。その沈殿は45 の温度で真空下、一定の重量になるまで乾燥される。その収率は85%である。そのアシッドナンバーは162である。立体排除クロマトグラフィーによる分子量の分布の特徴は99000の分子量に相当するただ1つのメインピークを与える。

DSC(示差走査熱量測定法)により測定される、骨格のガラス転移温度Tgは80 である。

組成物実施例A、B及びC

実施例A： エアゾールスタイリングスプレー

組成物A

- － 実施例5のグラフト化アクリル酸コポリマー 8重量%
- A.M.
- (A.M. 活性材料)
- － 2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール 適量
- 50%に中性化のための
- － エタノール 適量 全量を100重量%

加圧用：

10

20

－ 組成物 A	37 重量%
－ ジメチルエーテル	43 重量%
－ ペンタン	20 重量%

実施例 B : エアゾールスタイリングスプレー

組成物 B :

－ 実施例 6 のグラフト化アクリル酸コポリマー	5.4 重量%	10
	A. M.	
－ 2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール		
75% に中性化のための	適量	
－ エタノール	適量 全量を 100 重量%	

加圧用 :

－ 組成物 B	37 重量%	20
－ ジメチルエーテル	43 重量%	
－ ペンタン	20 重量%	

実施例 C : ポンプ作動スタイリングスプレー

－ 実施例 5 のグラフト化アクリル酸コポリマー	2 重量%	
	A. M.	30
－ 2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール		
50% に中性化のための	適量	
－ エタノール	適量 全量を 100 重量%	

3つの組成物 A、BとCは、スタイリングの仕上げにおいて髪に適用した後、もつれをほぐすことの良い容易性を持つ髪への良好なセッティングとブラッシング後のなめらかさと心地よい感じを与える。

40

実施例 D : エアゾールスタイリングスプレー

組成物 D :

－ 実施例 8 のグラフト化アクリルコポリマー	8 重量%
-------------------------	-------

A. M.

－ 2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール

50%に中性化のための 適量

－ エタノール

適量 全量を100重量%

加圧用：

－ 組成物D

50重量%

－ ジメチルエーテル

50重量%

10

実施例E： エアゾールスタイリングスプレー

組成物E

－ 実施例9のグラフト化アクリルコポリマー

8重量%

A. M.

－ 2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール

50%に中性化のための 適量

－ エタノール

適量 全量を100重量%

20

加圧用：

－ 組成物E

50重量%

－ ジメチルエーテル

50重量%

2つの組成物DとEは、スタイリングの仕上げにおいて髪に適用した後、固化作用無く、髪に良好なラッカー塗布力と、髪のほつれやsyさの良好な容易性及びシャンプーでの良好な除去性を与える。

30

2つの組成物DとEは、スタイリングの仕上げにおいて髪に適用した後、固化作用無く、髪に良好なラッカー塗布力と、髪のほつれやsyさの良好な容易性及びシャンプーでの良好な除去性を与える。

フロントページの続き

(72)発明者 リオン, ベルトラン

フランス国 93190 リヴリ ガルガン リュ ドゥニ パパン 2

(72)発明者 モンデ, ジャン

フランス国 93600 オルネ ス ボワ リュ ロジェ ルメール 90

審査官 小堀 麻子

(56)参考文献 特表平11-506134(JP, A)

特表平11-506132(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

A61K 7/00 - 50

CA(STN)

REGISTRY(STN)