(19) **日本国特許庁(JP)**

(51) Int. CL.

A61K

(12)特 許 公 報(B2)

8/31

FL

A 6 1 K

(11)特許番号

特許第6505596号 (P6505596)

(45) 発行日 平成31年4月24日(2019.4.24)

(2006, 01)

8/31

(24) 登録日 平成31年4月5日(2019.4.5)

A 6 1 K 8/34	(2006.01) A 6 1 K	8/34	
A 6 1 K 8/37	(2006.01) A 6 1 K	8/37	
A 6 1 K 8/73	(2006.01) A 6 1 K	8/73	
A 6 1 K 8/81	(2006.01) A 6 1 K	8/81	
		i	請求項の数 13 (全 54 頁) 最終頁に続く
(21) 出願番号	特願2015-515636 (P2015-515636)	(73) 特許権者	★ 391023932
(86) (22) 出願日	平成25年6月6日 (2013.6.6)		ロレアル
(65) 公表番号	特表2015-518879 (P2015-518879A)		フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14
(43)公表日	平成27年7月6日(2015.7.6)	(74) 代理人	100094569
(86) 国際出願番号	PCT/1B2013/054655		弁理士 田中 伸一郎
(87) 国際公開番号	W02013/183021	(74) 代理人	100088694
(87) 国際公開日	平成25年12月12日 (2013.12.12)		弁理士 弟子丸 健
審査請求日	平成28年5月20日 (2016.5.20)	(74) 代理人	100103610
(31) 優先権主張番号	1255307		弁理士 ▲吉▼田 和彦
(32) 優先日	平成24年6月7日(2012.6.7)	(74) 代理人	100084663
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 箱田 篤
(31) 優先権主張番号	1255309	(74) 代理人	100093300
(32) 優先日	平成24年6月7日(2012.6.7)		弁理士 浅井 賢治
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100119013
			弁理士 山崎 一夫
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】脂肪物質、非シリコーンポリマー又は界面活性剤を用いる、ヘアシェーピング方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ケラチン繊維を処置するための化粧学的方法であって、少なくとも以下の工程、

a) 該ケラチン繊維に、脂肪物質から選択される少なくとも 1 種の物質を含む組成物を適用する工程であって、該組成物が、12以上のpHにおいてアルカリ金属又はアルカリ土類金属水酸化物を含まず、又はジスルフィド結合を開裂するための還元剤を含まず、また、前記脂肪物質が、 C_6 - C_{16} 炭化水素、16個を超える炭素原子を含む炭化水素、動物起源の非シリコーンオイル、トリグリセライド型の植物オイル、合成トリグリセライド、フッ素化オイル、脂肪アルコール、塩型ではない(non-salified)脂肪酸、トリグリセライド以外の脂肪酸及び/又は脂肪アルコールエステル及び植物ワックス、非シリコーンワックス、シリコーン、及びこれらの混合物から選択される、工程、

b) 前記組成物が適用されている該ケラチン繊維に機械的張力を適用する工程、及び

c) <u>該組成物が適用されかつ該機械的張力が適用されている</u>該ケラチン繊維<u>を、それ</u>と接触している少なくとも 1 種の蒸気状態にある溶媒の存在下で、かつマイクロ波への全体的な暴露を通して、該ケラチン繊維を完全に乾燥させることなし<u>に、</u>50,000~250,000Paの圧力の下において、マイクロ波に暴露する工程、を含み、

該蒸気状態にある溶媒<u>が</u>、該マイクロ波の放出に先立って、該ケラチン繊維との接触状態で存在する少なくとも1種の化合物を蒸発させることにより全体的に生じ、

該工程a)~c)が、この順番に行われることを特徴とする化粧学的方法。

【請求項2】

工程c)の前記圧力が、75,000~150,000Paである、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記脂肪物質が、炭化水素ワックス、植物ワックス、固体脂肪アルコール及び脂肪酸及び/又は脂肪アルコールの固体エステル、又はこれらの混合物から選択される、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項4】

前記工程a)由来の組成物が、水性組成物である、請求項1~3の何れか1項に記載の方法。

【請求項5】

前記工程a)由来の組成物が、該組成物の全質量に対して、20%~99.9質量%の水を含む 水性組成物である、請求項4に記載の方法。

【請求項6】

前記工程b)が、前記ケラチン物質に、少なくとも一つの捩り、牽引又は圧縮束縛力を適用することにより行われる、請求項1~5の何れか1項に記載の方法。

【請求項7】

前記工程c)の継続期間が、1秒~60分間なる範囲にある、請求項 1 ~<u>6</u>の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項8】

<u>工程c)で</u>使用<u>され</u>る前記溶媒が、水を含む、請求項1~<u>7</u>の何れか1項に記載の方法。

【請求項9】

工程c)で使用される前記溶媒が、水である、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

少なくとも一つの追加の前処理工程d)及び/又は一つの追加の後処理工程e)を含み、これらの工程が、酸化染色、直接染色、漂白、1種又はそれ以上の還元剤に基く、あるいは 1種又はそれ以上のアルカリ金属又はアルカリ土類金属水酸化物に基く永続的リシェーピング、ケアトリートメント、マスク、濯ぎ及び/又はシャンプーから選択される、少なくとも一つの標準的な処置を、前記ケラチン物質に対して行うことからなっている、請求項 1~9の何れか1項に記載の方法。

【請求項11】

前記脂肪物質が、 C_6 - C_{16} 炭化水素、16個を超える炭素原子を含む炭化水素、動物起源の非シリコーンオイル、トリグリセライド型の植物オイル、合成トリグリセライド、フッ素化オイル、塩型ではない(non-salified)脂肪酸、トリグリセライド以外の脂肪酸及び/又は脂肪アルコールエステル及び植物ワックス、非シリコーンワックス、及びこれらの混合物から選択される、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項12】

前記脂肪物質が、 C_6 - C_{16} 炭化水素、16個を超える炭素原子を含む炭化水素、トリグリセライド型の植物オイル、合成トリグリセライド、脂肪アルコール、塩型ではない(non-sa lified)脂肪酸、トリグリセライド以外の脂肪酸及び/又は脂肪アルコールエステル及び植物ワックス、非シリコーンワックス、シリコーン、及びこれらの混合物から選択される、請求項 1 ~ 10のいずれか1項に記載の方法。

【請求項13】

前記脂肪物質が、 C_6 - C_{16} 炭化水素、16個を超える炭素原子を含む炭化水素、トリグリセライド型の植物オイル、合成トリグリセライド、塩型ではない(non-salified)脂肪酸、トリグリセライド以外の脂肪酸及び/又は脂肪アルコールエステル及び植物ワックス、非シリコーンワックス及びこれらの混合物から選択される、請求項 1 \sim 10 のいずれか 1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

20

10

30

40

本発明は、ケラチン繊維、好ましくは毛髪を処置する方法の分野に係る。

【背景技術】

[0002]

毛髪の長期間持続するシェーピングのための化粧学的処置は、主として化学的製品を使用して行われる。

何れもケラチン(シスチン)内に存在する-S-S-ジスルフィド結合の開裂に基く2つの技術が、一般的に毛髪の永続的なリシェーピング(reshaping)のために利用される。

その第一の技術は、例えばチオグリコール酸型の還元剤を含む組成物を用いて、上記ジスルフィド結合を開裂することからなっている第一の工程を含む。この第一の還元工程は、一般に8~9なる範囲のpHの下で行われる。

この第一の技術は、従って、好ましくは毛髪を濯いだ後の、第二の工程を含み、該第二の工程は、該毛髪に定着剤として知られる酸化組成物を適用することにより、上記ジスルフィド結合を復元することからなっている。該毛髪は、該還元組成物の適用に先立って、カールクリップ等の適当なデバイスによって張力下に置くことができ、あるいは真直ぐに矯正することができる。この酸化工程は、特に約3なるpHにて過酸化水素によって行うことができ、また新たなジスルフィド架橋の形成を簡単化することができ、該ジスルフィド架橋は該頭髪を、所定の形状に維持することを可能とする。

上記第二の技術は、水酸化物群に属する塩基を含む組成物を用いるランチオニン化工程を含む。該ランチオニン化工程は、一般的に約13という塩基性pHにて行われる。ランチオニン化とは、上記ジスルフィド架橋のモノスルフィド架橋への転化である。この型の処置は、主として天然の縮れ毛をシェーピングするために利用される。

[0 0 0 3]

シェーピングの耐久性に関して満足な性能を得るために、従来技術において公知の処置で使用されている組成物は、比較的高濃度の化学的に活性な薬剤(例えば、還元剤又はヒドロキシド化合物)を含むことができる。即ち、例えばチオグリコール酸が、幾つかの組成物において、6%~11%なる範囲の質量基準の濃度にて使用でき、また水酸化ナトリウムは2%なる濃度にて使用し得る。

チオグリコール酸を含有する製品は、不快な匂いを持ち、この匂いは該製品の適用中に も存在する可能性があり、また該処置が一旦施された後にも、該毛髪上に残存する可能性 がある。

更に、上記処置は、上記毛髪繊維の本来備わっている特性における変化により誘発される、該毛髪の不可逆的な劣化に導く恐れがある。

これらの処置は、また化学的に活性な薬剤の比較的高い濃度のために、頭皮を刺激する 恐れもある。

その上、上記過程を活性化するために、上記処置中に熱を与えることは公知の実務である。これらの技術は、効果的に、化粧料の性能特性の改善を可能とし得るが、常に化学的に活性な薬剤を高濃度で含み、またその結果として、上記処置と同様な諸欠点を持つ恐れがある。

[0004]

文書WO 2002/051 281、US 2006/0 042 649、US 2004/0 250 830、WO 2002/100 210、US 2000/680 432、US 6 079 422、US 5 988 182、US 5 819 763、US 5 773 802、US 5 676 871、JP 09075125、JP 09051813、AU 9664467、US 5 494 598、EP 197 824、US 4 710 60 9、US 4 743 726、US 4 952 360、US 5 030 820及びUS 5 286 949は、家庭用の電子レンジで加熱することができ、また乾燥及びヘアセッティングのために湿った毛髪に対して使用し得る、例えばカールクリップ等の物品を記載している。

特許US 3,958,340は、マイクロ波輻射により加熱した空気を用いる、ウイッグの迅速乾燥方法を記載している。

特許出願US 2007/0 056 960は、カーリング、縮毛矯正及びマイクロ波を用いる湿った毛髪束を乾燥するためのシェーピングツールを記載している。

[0005]

10

20

30

特許DE 3148538は、壁によって保護された円筒状のツールを記載しており、該ツールの周りには、毛髪束が巻き付けられる。該髪束は乾燥され、また該円筒と該壁との間の空間において適用されるマイクロ波を利用してセットされる。

FR 2 178 049は、様々な物体内に、電磁エネルギーを放出するためのデバイスを開示している。

更に、電磁輻射を利用して毛髪を加熱し、かつ乾燥するための方法は、FR 2 114 540及 びFR 2 118 945から公知である。

特許出願FR 2 959 917は、ヘアトリートメント法を記載しており、該方法においては、機械的な張力が毛髪に適用され、該毛髪は、次いでマイクロ波に暴露される。

より効果的で、かつさほど攻撃的でない、毛髪を永続的にリシェーピングするための新 規な方法に対する要求がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

[0006]

改善された持続性の高いシェーピング性能を得、一方同時に毛髪及び頭皮に対する化学 的製品の影響を最小化する方法を提供することに、特に興味がある。

また、毛髪を永続的にシェーピングするための、新規なデバイスからの利益に対する要求もある。

本発明は、上述の要求の全て又はその幾つかを満たすことを目的とする。

【課題を解決するための手段】

[0007]

第一の局面によれば、本発明は、ケラチン繊維、好ましくは毛髪を処置するための化粧 学的方法に係り、該方法は、少なくとも以下の工程からなる工程を含み:

- a) 該ケラチン繊維に、脂肪物質(fatty substance)、非シリコーンポリマー及び界面活性剤から選択される少なくとも1種の物質を含む組成物を適用する工程;
 - b) 該ケラチン繊維に機械的な張力を適用する工程;及び
- c) 該ケラチン繊維と接触している少なくとも1種の蒸気状態にある溶媒の存在下で、かつマイクロ波への暴露全体を通して、該ケラチン繊維を完全に乾燥させることなしに、機械的な張力下にある該ケラチン繊維を、50,000~250,000Paなる範囲の圧力の下で、マイクロ波に暴露する工程;

該蒸気状態にある溶媒は、該マイクロ波の放出に先立って、該ケラチン繊維との接触状態で存在する少なくとも1種の化合物を蒸発させることによって、全体的に発生させられ

前記工程a)は、前記工程c)に先立って行われる。

本明細書において、上記「溶媒」なる用語は、単一の溶媒又は溶媒混合物の何れをも優先的に表すことなしに使用される。

本発明による方法は、頭皮及び毛髪に対してさほど攻撃的でない、耐久性のあるシェーピング処置へと導くために、実施することができる。これは、本発明の方法が、頭皮に対して攻撃的である化合物の使用を不要にしているからである。

[0008]

更に、好ましくは機械的な張力の適用前に、マイクロ波及び蒸気状態にある溶媒の存在下で、脂肪物質、非シリコーンポリマー及び界面活性剤から選択される少なくとも1種の物質を含む組成物を毛髪に適用することは、還元剤又はアルカリもしくはアルカリ土類金属水酸化物を使用する必要なしに、耐久性のあるかつ改善された毛髪のシェーピングを得ることを可能とする。

特に、本発明の方法は、工程a)における、少なくとも1種の脂肪物質を含む組成物又は少なくとも1種の非シリコーンポリマーを含む組成物又は少なくとも1種の界面活性剤を含む組成物の使用を可能とする。

従って、一態様によれば、本発明は、ケラチン繊維、好ましくは毛髪を処置するための 化粧学的方法を指向するものであり、該方法は少なくとも以下からなる諸工程を含み: 10

20

30

40

- a) 該ケラチン繊維に、少なくとも1種の脂肪物質を含む組成物を適用する工程;
- b) 該ケラチン繊維に機械的な張力を適用する工程;及び
- c) 該ケラチン繊維と接触している少なくとも1種の蒸気状態にある溶媒の存在下で、かつマイクロ波への暴露全体を通して、該ケラチン繊維を完全に乾燥させることなしに、50,000~250,000Paなる範囲の圧力の下で、機械的な張力下にある該ケラチン繊維を、マイクロ波に暴露する工程:

該蒸気状態にある溶媒は、該マイクロ波の放出に先立って、該ケラチン繊維との接触状態で存在する少なくとも1種の化合物を蒸発させることによって専ら発生させられ、

前記工程a)は、前記工程c)に先立って行われる。

[0009]

もう一つの態様によれば、本発明は、ケラチン繊維、好ましくは毛髪を処置するための 化粧学的方法を指向するものであり、該方法は少なくとも以下からなる工程を含み:

- a) 該ケラチン繊維に、少なくとも1種の非シリコーンポリマーを含む組成物を適用する 工程;
 - b) 該ケラチン繊維に機械的な張力を適用する工程;及び
- c) 該ケラチン繊維と接触している少なくとも1種の蒸気状態にある溶媒の存在下で、かつマイクロ波への暴露全体を通して、該ケラチン繊維を完全に乾燥させることなしに、50,000~250,000Paなる範囲の圧力の下で、機械的な張力下にある該ケラチン繊維をマイクロ波に暴露する工程;

該蒸気状態にある溶媒は、上記マイクロ波の放出に先立って、該ケラチン繊維との接触 状態で存在する少なくとも1種の化合物を蒸発させることによって専ら発生させられ、

前記工程a)は、前記工程c)に先立って行われる。

[0010]

更に別の態様によれば、本発明は、ケラチン繊維、好ましくは毛髪を処置するための化 粧学的方法を指向するものであり、該方法は少なくとも以下からなる工程を含み:

- a) 該ケラチン繊維に、少なくとも1種の界面活性剤を含む組成物を適用する工程;
- b) 該ケラチン繊維に機械的な張力を印加する工程;及び
- c) 該ケラチン繊維と接触している少なくとも1種の蒸気状態にある溶媒の存在下で、かつマイクロ波への暴露全体を通して、該ケラチン繊維を完全に乾燥させることなしに、50,000~250,000Paなる範囲の圧力の下において、機械的な張力下にある該ケラチン繊維をマイクロ波に暴露する工程;

該蒸気状態にある溶媒は、完全に、該ケラチン繊維との接触状態において、該マイクロ波の放出に先立って、存在する少なくとも1種の化合物を、蒸発させることにより発生させられ、

前記工程a)は、前記工程c)に先立って行われる。

[0011]

本発明の一特定の態様において、本発明の上記方法は、上記ケラチン繊維に、12を超えるpHにてアルカリ金属又はアルカリ土類金属水酸化物を含む、又は上記ジスルフィド結合を開裂するための還元剤を含む、任意の組成物を適用する工程を含むことはない。

本発明による方法は、所定のシェーピング:カーリング又は縮毛矯正をもたらすことを可能とする。この効果は、数週間に及ぶ長期に渡り得られる。本発明による方法が、カーリングをもたらすために行われた場合、該得られたカーリングは均一である。頭髪容積における増加も観測される。

上記用語「一つを包含する(including a)」、「一つを含有する(comprising a)」及び「一つを含む(containing a)」とは、「少なくとも一つを包含する(including at least one)」、「少なくとも一つを含有する(comprising at least one)」及び「少なくとも一つを含む(containing at least one)」を意味するものとして理解すべきである。

上記用語「少なくとも一つ(1種)」とは、「1又はそれ以上」と等価である。

上記用語「…の間(…なる範囲)」とは、境界を含むものとして理解すべきである。

[0012]

10

20

30

40

工程a):

本発明の上記化粧学的毛髪処置方法は、とりわけ工程a)を含み、該工程は、脂肪物質、 非シリコーンポリマー及び界面活性剤から選択される少なくとも1種の物質を含む組成物 の適用を含む。

有利には、工程a)において使用する組成物は、水性組成物、即ち該組成物の全質量に対して、少なくとも5質量%の水を含む組成物である。好ましくは、該組成物は、該組成物の全質量に対して、20%~99.9質量%の水を含む。

本発明の特定の好ましい一態様によれば、前記工程a)は、前記工程b)に先立って行われる。

本発明のもう一つの特定の態様によれば、前記工程b)が、前記工程a)に先んじる。 特定の好ましい一態様によれば、上記諸工程は以下の順序で行われる:工程a)、次いで 工程b)及び次に工程c)。

[0013]

本発明の一特定の変法によれば、本発明の方法は、上記ケラチン繊維に、12を超えるpHにてアルカリ金属又はアルカリ土類金属水酸化物を含む、又は上記ジスルフィド結合を開裂するための還元剤を含む任意の組成物を適用する工程を含むことはない。この変法において、工程a)の組成物は、ジスルフィド結合を開裂するための還元剤を含むことはない。

本発明の目的にとって、上記の「ジスルフィド結合を開裂するための還元剤」なる表現は、チオール、アルカリ金属スルフィット、ホスフィン及び水素化物から選択される薬剤を意味する。

同様に、この変法において、上記工程a)の組成物は、12を超えるpHにてアルカリ金属又はアルカリ土類金属水酸化物を含むことはない。

【図面の簡単な説明】

[0014]

- 【図1】図1は、本発明の処置デバイスの態様を模式的かつ部分的に示す図である。
- 【図2】図2は、本発明の処置デバイスの態様を模式的かつ部分的に示す図である。
- 【図3】図3は、本発明の処置デバイスの態様を模式的かつ部分的に示す図である。
- 【図4】図4は、本発明の処置デバイスの態様を模式的かつ部分的に示す図である。
- 【図5】図5は、本発明の処置デバイスの態様を模式的かつ部分的に示す図である。
- 【図 6 】図6は、本発明の方法に従って特定の化粧学的な処置に付された毛髪の房を示す図である。
- 【図7】図7は、本発明の方法に従って特定の化粧学的な処置に付された毛髪の房を示す図である。
- 【図8】図8は、本発明の一態様を模式的かつ部分的に示す図である。
- 【図9】図9は、本発明の方法に従って特定の化粧学的な処置に付された毛髪の房を示す 図である。
- 【図 1 0 】図10は、本発明の方法に従って特定の化粧学的な処置に付された毛髪の房を示す図である。
- 【図11】図11は、本発明の方法に従って特定の化粧学的な処置に付された毛髪の房を示す図である。
- 【図12】図12は、本発明の方法に従って特定の化粧学的な処置に付された毛髪の房を示す図である。
- 【図13】図13は、本発明の方法に従って特定の化粧学的な処置に付された毛髪の房を示す図である。

[0015]

上記用語「含まない(含むことはない)」とは、考察中の元素を0.5質量%未満にて含む、好ましくは上記組成物の全質量に対して0.1質量%未満、及び更に良好には考察中の元素の何れをも含まない組成物を意味する。

[0016]

脂肪物質:

10

20

30

40

本発明の第一の変形態様によれば、上記工程a)の組成物は、少なくとも1種の脂肪物質を含む組成物である。この第一の変形によれば、該組成物は、その全質量に対して、30%~95質量%なる水を含むことが好ましい。

上記組成物は、少なくとも1種の脂肪物質を、該組成物の全質量に対して0.1%~95質量%なる範囲の含有率にて含むことが好ましい。

特定の一態様によれば、上記脂肪物質は、上記組成物中に、その全質量に対して、1%~50質量%及び好ましくは5%~30質量%なる範囲の含有率にて存在する。

上記用語「脂肪物質」とは、常温(25)及び大気圧[約0.101MPa(760mmHg)]にて水に不溶であり、即ち5%未満、好ましくは1%未満及び更に一層好ましくは0.1%未満の溶解度を持つ有機化合物を意味する。これらは、その構造において、少なくとも2つのシロキサン基又は少なくとも6個の炭素原子を含む炭化水素を基本とする連鎖からなる少なくとも一つの配列を持つ。更に、該脂肪物質は、一般的に同一の温度及び圧力条件の下で、有機溶媒、例えばクロロホルム、エタノール、ベンゼン、液状石油ゼリー又はデカメチルシクロペンタシロキサンに対して溶解性である。

特に、上記工程a)において使用される脂肪物質は、(ポリ)オキシアルキレン化も(ポリ) グリセロール化もされていない。

[0017]

より詳しくは、上記脂肪物質は、 C_6 - C_{16} 炭化水素、炭素原子数16を超える炭化水素、動物起源の非シリコーンオイル、トリグリセライド型の植物オイル、合成トリグリセライド、フッ素化オイル、脂肪アルコール、塩とされていない脂肪酸、トリグリセライド及び植物ワックス以外の脂肪酸及び/又は脂肪アルコールのエステル、非シリコーンワックス及びシリコーン、及びこれらの混合物から選択される。

本発明の目的にとって、上記脂肪アルコール、脂肪エステル及び脂肪酸は、より詳しくは1種又はそれ以上の直鎖又は分岐鎖で、飽和又は不飽和の、6~30個の炭素原子を含む炭化水素を基本とする基を含み、該基は、場合により特に1又はそれ以上(とりわけ1~4個)のヒドロキシル基により置換されている。これらが不飽和である場合、これらの化合物は、1~3個の共役又は非共役炭素-炭素二重結合を含むことができる。

好ましくは、本発明の方法の工程a)において使用する上記脂肪物質は、非-シリコーン系の脂肪物質である。

上記 C_6 - C_{16} 炭化水素に関連して、これら炭化水素は直鎖、分岐鎖又は場合により環式の炭化水素であり、またアルカンであることが好ましい。列挙し得る例はヘキサン、ドデカン及びイソパラフィン、例えばイソヘキサデカン及びイソデカンを含む。

列挙し得る、動物起源の炭化水素を主成分とするオイルは、パーヒドロスクアレンである。

[0018]

上記植物及び合成起源のトリグリセライドオイルは、 $6\sim30$ 個の炭素原子を含む液状脂肪酸トリグリセライド、例えばヘプタン酸又はオクタン酸トリグリセライド、あるいはまた例えばヒマワリ油、コーン油、大豆油、カボチャの実油 (marrow oil)、グレープシード油、ゴマ油、ヘーゼルナッツ油、アプリコット(カーネル)油、マカダミア油、アララ油(arara oil)、ヒマシ油、アボカド油、カプリル/カプリン酸トリグリセライド、例えばステアリネリーデュボア(Stearineries Dubois)社によって市販されているもの又はダイナマイトノーベル(Dynamit Nobel)社によりミグリオール(MiglyolTM) 810、812及び818なる名称の下に市販されているもの、ホホバ油及びシアバターオイルから選択されることが好ましい。

16個を超える炭素原子を含む、上記無機又は合成起源の直鎖又は分岐鎖炭化水素は流動パラフィン、石油ゼリー、液状石油ゼリー、ポリデセン及び水添ポリイソブテン、例えばパーリーム(Parleam™)から選択されることが好ましい。

上記フッ素化オイルは、BNFLフルオロケミカルズ(Fluorochemicals)社によってフルテック(FlutecTM) PC1及びフルテック(FlutecTM) PC3なる名称の下に市販されているパーフルオロメチルシクロペンタン及びパーフルオロ-1,3-ジメチルシクロヘキサン;パーフル

10

20

30

40

10

20

30

40

50

オロ-1,2-ジメチルシクロブタン;パーフルオロアルカン、例えば3M社によりPF 5050^{TM} 及びPF 5060^{TM} なる名称の下に市販されている、ドデカフルオロペンタン及びテトラデカフルオロヘキサン、あるいはアトケム(Atochem)社によりフォラルキル(Foral ky I^{TM})なる名称の下に市販されている、ブロモパーフルオロオクチル;ノナフルオロメトキシブタン及びノナフルオロエトキシイソブタン;パーフルオロモルホリン誘導体、例えば3M社によりPF 5052^{TM} なる名称の下に市販されている4-トリフルオロメチルパーフルオロモルホリンから選択することができる。

[0019]

上記工程a)の化粧学的組成物において使用し得る上記脂肪アルコールは、飽和又は不飽和で、直鎖又は分岐鎖の、6~30個及びより特定的には8~30個の炭素原子を含むアルコールであり、中でも例えばセチルアルコール、ステアリルアルコール及びこれらの混合物(セチルステアリルアルコール又はセテアリールアルコール、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、オレイルアルコール又はリノレイルアルコールを挙げることができる、

上記工程a)の化粧学的組成物において使用し得る上記塩にされていない脂肪酸は、6~30個及びとりわけ9~30個の炭素原子を含む飽和又は不飽和のカルボン酸であり得る。これらは、より特定的にはミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸及びイソステアリン酸から選択される。

これらの酸は塩にされていない。このことは、これらの酸が遊離酸として導入され、また上記組成物が、これら化合物の塩化に導く、如何なるアルカリ性薬剤をも含まないことを意味する。

有利には、上記工程a)で使用する化粧学的組成物中で使用し得る、上記トリグリセライドとは異なる、上記脂肪酸及び/又は脂肪アルコールのエステルは、飽和又は不飽和で、直鎖又は分岐鎖の C_1 - C_2 6脂肪族モノ-又はポリ酸と、飽和又は不飽和で、直鎖又は分岐鎖の C_1 - C_2 6脂肪族モノ-又は多価-アルコールとのエステルであり、該エステルの全炭素原子数は、より特定的には10に等しいか、又はそれを超える値である。

[0020]

上記モノエステルの中では、ジヒドロアビエチルベへネート;オクチルドデシルベへネート;イソセチルベへネート、セチルラクテート; C_{12} - C_{15} アルキルラクテート;イソステアリルラクテート;ラウリルラクテート;リノレイルラクテート;オクチルオクタノエート;(イソ)ステアリルオクタノエート;イソセチルオクタノエート;オクチルオクタノエート;だシルオレエート;イソセチルイソステアレート;イソセチルステアレート;イソデシルオクタノエート;イソデシルオレエート;イソブデシルオクタノエート;イソデシルオレエート;イソフェルイソノナノエート;イソステアリルパルミテート;メチルアセチルリシノレエート;ミリスチルステアレート;オクチルイソノナノエート;2-エチルへキシルイソノネート;オクチルパルミテート;オクチルペラルゴネート;オクチルステアレート;オクチルドデシルエルケート;オレイルエルケート;エチル及びイソプロピルパルミテート、2-エチルへキシルパルミテート、2-オクチルドデシル、ミリスチルステアレート、プチルステアレート、イソブチルステアレート、ブチルステアレート、イソブチルステアレート;ジオクチルマレート、ヘキシルラウレート、2-ヘキシルドデシルラウレートを挙げることができる。

更にこの変形に入るものとして、 C_4 - C_{22} ジカルボン酸又はトリ-カルボン酸と、 C_1 - C_{22} アルコールとのエステル及びモノ-、ジ-又はトリ-カルボン酸と、 C_2 - C_{26} ジ-、トリ-、テトラ-又はペンタ-ヒドロキシアルコールとのエステルも使用し得る。

[0021]

とりわけ、以下のものを挙げることができる:ジエチルセバケート;ジイソプロピルセバケート;ジイソプロピルアジペート;ジ-n-プロピルアジペート;ジオクチルアジペート; ト;ジイソステアリルアジペート;ジオクチルマレエート;グリセリルウンデシレネート;オクチルドデシルステアロイルステアレート;ペンタエリスリチルモノリシノレエート

10

20

30

40

50

;ペンタエリスリチルテトライソノナノエート;ペンタエリスリチルテトラペラルゴネート;ペンタエリスリチルテトライソステアレート;ペンタエリスリチルテトラオクタノエート;プロピレングリコールジカプレート;トリデシルエルケート;トリイソプロピルシトレート;トリイソステアリルシトレート;グリセリルトリラクテート;グリセリルトリオクタノエート;トリオクチルドデシルシトレート;トリオレイルシトレート;プロピレングリコールジオクタノエート;ネオペンチルグリコールジへプタノエート;ジエチレングリコールジイソノナノエート;及びポリエチレングリコールジステアレート。

上述のエステルの中では、エチル、イソプロピル、ミリスチル、セチル又はステアリルパルミテート、2-エチルヘキシルパルミテート、2-オクチルデシルパルミテート、アルキルミリステート、例えばイソプロピル、ブチル、セチル又は2-オクチルドデシルミリステート、ヘキシルステアレート、ブチルステアレート、イソブチルステアレート、ジオクチルマレート、ヘキシルラウレート、2-ヘキシルデシルラウレート、イソノニルイソノナノエート又はセチルオクタノエートを使用することが好ましい。

[0022]

本発明による方法の上記工程a)において使用する組成物は、脂肪エステルとして、 C_6 -C $_{30}$ 及び好ましくは C_{12} - C_{22} 脂肪酸の糖エステル及びジエステルをも含むことができる。上記「糖」なる用語は、酸素含有炭化水素を基本とする化合物を意味し、該化合物が、アルデヒド又はケトン官能基を含み又は含まずに、数個のアルコール官能基を含有し、かつ少なくとも4個の炭素原子を含むものであることを思い起こすべきである。これらの糖は、単糖類、オリゴ糖又は多糖であり得る。

列挙可能な適当な糖の例は、スクロース(又はサッカロース)、グルコース、ガラクトース、リボース、フコース、マルトース、フルクトース、マンノース、アラビノース、キシロース及びラクトース、並びにこれらの誘導体、とりわけアルキル誘導体、例えばメチル誘導体、例えばメチルグルコースを含む。

上記脂肪酸の糖エステルは、特に前に記載した糖と、直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和 C_6 - C_{30} 及び好ましくは C_{12} - C_{22} 脂肪酸とのエステル又はエステル混合物を含む群から選択することができる。これら化合物が不飽和である場合、これらは、1~3個の共役又は非共役炭素-炭素二重結合を含むことができる。

この変形に従う上記エステルは、またモノエステル、ジエステル、トリエステル、テト ラエステル及びポリエステル、並びにこれらの混合物から選択することができる。

[0023]

これらのエステルは、例えばオレエート、ラウレート、パルミテート、ミリステート、ベヘネート、ココエート、ステアレート、リノレエート、リノレネート、カプレート及びアラキドネート、又はこれらの混合物、例えば特にオレオパルミテート、オレオステアレート及びパルミトステアレート混合エステルであり得る。

より詳しくは、スクロース、グルコース又はメチルグルコースのモノエステル及びジエステル及びとりわけモノ-又はジ-オレエート、-ステアレート、-ベヘネート、-オレオパルミテート、-リノレエート、-リノレネート又はオレオステアレートが使用される。

列挙し得る一例は、アマーコール(Amerchol)社によりグルケート(Glucate $^{\mathsf{TM}}$) DOなる名称の下に市販されている製品であり、これはメチルグルコースジオレエートである。

[0024]

同様に述べることのできる脂肪酸と糖とのエステル又はこれらエステルの混合物の例は 、以下に列挙するものを含む:

・クロデスタ(Crodesta)社によりF160、F140、F110、F90、F70及びSL40なる名称の下で市販されている製品、夫々73%のモノエステル及び27%のジエステル及びトリエステル;61%のモノエステル及び39%のジエステル、トリエステル及びテトラエステル;52%のモノエステル及び48%のジエステル、トリエステル及びテトラエステル;45%のモノエステル及び55%のジエステル、トリエステル及びテトラエステル;39%のモノエステル及び61%のジエステル、トリエステル及びテトラエステルから製造されたスクロースパルミトステ

アレート、及びスクロースモノラウレートを表す:

- ・例えばB370なる参照番号の付された、また20%のモノエステル及び80%のジ-トリエステル・ポリエステルから製造されたスクロースベヘネートに相当する、リョートシュガーエステル(Ryoto Sugar Esters)なる名称の下で市販されている製品;
- ・テゴソフト(Tegosof t $^{\mathsf{TM}}$) PSEなる名称の下に、ゴールドシュミット(Goldschmidt)社により市販されているスクロースモノ-ジ-パルミトステアレート。

同様に、脂肪酸と脂肪アルコールとのエステルを使用することも可能である。挙げられるであろう一例は、クロダ(Croda)社により、クロダモル(Crodamol) MS-PA(MH)なる名称の下に市販されている製品である。

[0025]

上記工程a)において使用される化粧料組成物で用いることのできる、上記非シリコーンワックスは、とりわけ、カルナウバワックス、キャンデリラワックス、エスパルトグラスワックス、パラフィンワックスを含む炭化水素ワックス、オゾケライト及びマイクロクリスタリンワックス、植物ワックス、例えばオリーブワックス、ライスワックス、水添ホホバワックス又は花の絶乾(absolute)ワックス、例えばベルタン(Bertin)(フランス)社により市販されているブラックカラントブロッサムのエッセンシャルワックス、動物ワックス、例えばミツロウ又は変性ミツロウ[セラベリナ(cerabellina)]から選択され;本発明に従って使用することのできるその他のワックス又はワックス質出発物質は、とりわけマリンワックス(marine waxes)、例えばソフィム(Sophim)社により、商品番号M82の下に市販されている製品及びポリエチレンワックス又は一般的にはポリオレフィンワックスである

本発明により上記工程a)において使用し得るシリコーンは、オイル、ワックス、樹脂又はガムの形状であり得る。

好ましくは、上記シリコーンはポリジアルキルシロキサン、特にポリジメチルシロキサン (PDMSs)、及びアミノ基、アリール基及びアルコキシ基から選択される少なくとも一つの官能基を含む有機変性ポリシロキサンから選択される。

オルガノポリシロキサンは、Walter NoIIのシロキサンの化学及び技術(Chemistry and Technology of Siloxanes)(1968),アカデミックプレス(Academic Press)刊において、より一層詳細に定義されている。これらは、揮発性又は不揮発性であり得る。

[0026]

上記シリコーンが揮発性である場合、これらシリコーンは、より特定的には60~260 なる範囲の沸点を持つものから選択され、またより一層特定的には以下に列挙するものから選択される:

(i) 3~7及び好ましくは4~5個のケイ素原子を含む環式ポリジアルキルシロキサン。これらは、例えばユニオンカーバイド(Union Carbide)社によりボラタイルシリコーン(Volatile SiliconeTM) 7207、又はロディア(Rhodia)社によりシルビオン(SilbioneTM) 70045 V2なる名称の下に市販されているオクタメチルシクロテトラシロキサン、ユニオンカーバイド社によりボラタイルシリコーン(Volatile SiliconeTM) 7158、及びロディア社によりシルビオン(SilbioneTM) 70045 V5なる名称の下に市販されているデカメチルシクロペンタシロキサン、及びこれらの混合物である。

同様に、ジメチルシロキサン/メチルアルキルシロキサン型のコポリマー、例えば以下の式で表される、ユニオンカーバイド社によりボラタイルシリコーン(Volatile Silicone $^{\mathsf{TM}}$) FZ 3109を挙げることができる:

[0027]

10

20

30

【化1】

[0028]

同様に、環式ポリジアルキルシロキサンとオルガノシロキサン化合物との混合物、例えばオクタメチルシクロテトラシロキサンとテトラ(トリメチルシリル)ペンタエリスリトール(50/50)との混合物及びオクタメチルシクロテトラシロキサンとオキシ-1,1 '-ビス(2,2,2',2',3,3'-ヘキサトリメチルシリルオキシ)ネオペンタンとの混合物が挙げられる;

(ii) $2 \sim 9$ 個のケイ素原子を含み、また25 において 5×10^{-6} m²/sに等しいか又はそれ未満の粘度を持つ線状揮発性ポリジアルキルシロキサン。一例は、特にトーレシリコーン(Toray Silicone)社によりSH 200なる名称の下に市販されているデカメチルテトラシロキサンである。この範疇に属するシリコーンは、またCosmetics and Toiletries, Vol.91, Jan. 76, pp.27-32 に公開されたTodd & Byersの化粧品用の揮発性シリコーン流体(Volatile Silicone Fluids for Cosmetics)と題する論文に記載されている。

不揮発性ポリジアルキルシロキサン、ポリジアルキルシロキサンガム及び樹脂、上記の有機官能基で変性されたポリオルガノシロキサン、及びこれらの混合物を使用することが好ましい。

これらのシロキサンは、より特定的にはポリジアルキルシロキサンから選択され、その中でも主にトリメチルシリル末端基を担持するポリジメチルシロキサンを挙げることができる。これらシリコーンの粘度は、標準規格ASTM 445 Appendix Cに従って、25 において測定される。

[0029]

これらのポリジアルキルシロキサンの中で、非限定的なものとして、以下の市販の製品 を挙げることができる:

- ・ロディア(Rhodia)社により市販されている、47及び70 047シリーズのシルビオン(Silbione[™])オイル又はミラシル(Mirasil[™])オイル、例えば該オイル70 047 V 500 000;
- ・ロディア社により市販されている、ミラシル(MirasilTM)シリーズのオイル;
- ・ダウコーニング(Dow Corning) 社からの200シリーズのオイル、例えば60 000mm $^2/s$ なる粘度を持つDC200;
- ・ゼネラルエレクトリック(General Electric)社からのビスカシル(Viscasil™)オイル及 びゼネラルエレクトリック社からのSFシリーズ(SF 96、SF 18)。

同様に、ジメチコノール(CTFA)なる名称の下で知られている、ジメチルシラノール末端基を持つポリジメチルシロキサン、例えばロディア(Rhodia)社からの48シリーズのオイルを挙げることもできる。

この範疇のポリジアルキルシロキサンにおいては、ポリ (C_1-C_{20}) ジアルキルシロキサンである、ゴールドシュミット(Goldschmidt)社によりアビルワックス $(Abil\ Wax^{TM})$ 9800及び9801なる名称の下に市販されている製品をも挙げることができる。

[0030]

本発明に従って使用し得る上記シリコーンガムは、とりわけポリジアルキルシロキサン及び好ましくは200,000~1,000,000なる範囲の高い数平均分子量を持つポリジメチルシロ

20

30

40

10

20

30

40

50

キサンであり、これらは溶媒中で、単独にて又は混合物として使用される。この溶媒は、 揮発性シリコーン、ポリジメチルシロキサン(PDMS)オイル、ポリフェニルメチルシロキサン(PPMS)オイル、イソパラフィン、ポリイソブチレン、塩化メチレン、ペンタン、ドデカン及びトリデカン、又はこれらの混合物から選択することができる。

本発明に従ってより特定的に使用し得る製品は、以下に列挙するような混合物である: ・ヒドロキシ末端を持つポリジメチルシロキサン又はジメチコノール(CTFA)鎖、及びシクロメチコーン(CTFA)としても知られている、環式ポリジメチルシロキサンから製造される混合物、例えばダウコーニング(Dow Corning)社により市販されている製品Q2 1401;

- ・ポリジメチルシロキサンガムと環式シリコーンとの混合物、例えばゼネラルエレクトリック (General Electric) 社からの製品SF 1214シリコーンフルード (Silicone Fluid); この製品は、デカメチルシクロペンタシロキサンに相当する、オイルSF 1202シリコーンフルード中に溶解させた、500,000なる数平均分子量を持つジメチコーンに相当するSF 30ガムである;
- ・異なる粘度を持つ2種のPDMSsの混合物、及びより特定的には、PDMSガムとPDMSオイルとの混合物、例えばゼネラルエレクトリック社からの製品SF 1236。該製品SF 1236は、上で定義した、 $20m^2/s$ なる粘度を持つガムSE 30と、 $5\times10^{-6}m^2/s$ なる粘度を持つオイルSF 96との混合物である。この製品は、15%のガムSE 30及び85%のオイルSF 96を含むことが好ましい。

[0031]

本発明に従って使用することのできる上記オルガノポリシロキサン樹脂は、以下の単位 を含有する、架橋されたシロキサン系である:

R2Si02/2, R3Si01/2, RSi03/2及びSi04/2

ここで、Rは1~16個の炭素原子を含むアルキル基を表す。これら製品の中で特に好ましい ものは、RがC1-C4低級アルキル基、より特定的にはメチル基である製品である。

これら樹脂の中で、ダウコーニング(Dow Corning) 593なる名称の下に市販されている製品、又はゼネラルエレクトリック社によりシリコーンフルード(Silicone Fluid) SS 42 30及びSS 4267なる名称の下に市販されている製品を挙げることができ、これらはジメチル/トリメチルシロキサン構造を持つシリコーンである。

また、特にシン-エツ(Shin-Etsu)社によりX22-4914、X21-5034及びX21-5037なる名称の下に市販されているトリメチルシロキシシリケート型の樹脂をも挙げることができる。

上記工程a)において使用し得る有機変性シリコーンは、前に定義されたような、またその構造内に、炭化水素を基本とする基を介して結合した、1又はそれ以上の有機官能基を含むシリコーンである。

上記有機変性シリコーンは、ポリジアリールシロキサン、特にポリジフェニルシロキサン及び前に述べた有機官能基によって官能化されたポリアルキルアリールシロキサンであり得る。

[0032]

上記ポリアルキルアリールシロキサンは、特に、25 において $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{s}$ なる粘度を持つ、線状及び/又は分岐鎖ポリジメチル/メチルフェニルシロキサン及びポリジメチル/ジフェニルシロキサンから選択される。

これらのポリアルキルアリールシロキサンの中で、挙げることのできる例は、以下の 名称の下で市販されている製品を含む:

- ・ロディア(Rhodia)社からの70 641シリーズのシルビオン(Silbione™)オイル;
- ・ロディア社からのロドルシル(Rhodorsil™) 70 633及び763シリーズのオイル;
- ・ダウコーニング(Dow Corning)社からのオイルダウコーニング(Dow Corning) 556コスメティックグレードフルード(Cosmetic Grade Fluid);
- ・バイエル(Bayer)社からのPKシリーズのシリコーン、例えば製品PK20;
- ・バイエル (Bayer) 社からのPN及びPHシリーズのシリコーン、例えば製品PN1000及びPH1000;
- ・ゼネラルエレクトリック(General Electric)社からのSFシリーズの幾つかのオイル、例

えばSF 1023、SF 1154、SF 1250及びSF 1265。

[0033]

同様に、上記有機変性シリコーンの中で、以下のものを含むポリオルガノシロキサンを 挙げることができる:

- ・置換又は未置換のアミノ基、例えばジェネシー(Genesee)社によりGP 4シリコーンフルード(Silicone Fluid)及びGP 7100なる名称の下に市販されている製品、又はダウコーニング社によりQ2 8220及びダウコーニング(Dow Corning) 929又は939なる名称の下に市販されている製品。該置換アミノ基は、特にC1-C4アミノアルキル基である;
- ・アルコキシル化された基、例えばSWSシリコーン(Silicones)社によりシリコーンコポリマー(Silicone Copolymer) F-755なる名称及びゴールドシュミット(Goldschmidt)社によりアビルワックス(Abil Wax™) 2428、2434及び2440なる名称の下に市販されている製品

好ましくは、本発明による組成物において使用される上記脂肪物質は、非-シリコーン 系脂肪物質である。

本発明の一変形において、上記脂肪物質は、室温(25)及び大気圧にて、液体又はペースト状である化合物から選択される。

この変形において、上記脂肪物質は、室温(25)及び大気圧にて液体の化合物であることが好ましい。

[0034]

より一層好ましくは、この変形において、本発明による工程a)で使用する上記組成物において使用される上記脂肪物質は、25 なる温度及び大気圧にて液状かつ非-シリコーン系のものである。

更にこの変形において、上記脂肪物質は、有利には C_6 - C_{16} 炭化水素、16個を超える炭素原子を含む炭化水素、トリグリセライド、脂肪アルコール、トリグリセライド以外の脂肪酸及び/又は脂肪アルコールのエステル、又はこれらの混合物から選択される。

好ましくは、この変形において、上記脂肪物質は、液状石油ゼリー、ポリデセン、液状脂肪アルコール及び脂肪酸及び/又は脂肪アルコールの液状エステル、又はこれらの混合物から選択される。

本発明のもう一つの変形において、上記脂肪物質は、室温(25)及び大気圧にて固体である化合物から選択される。

この変形において、上記脂肪物質は、有利には、炭化水素ワックス、植物ワックス、固体脂肪アルコール及び脂肪酸及び/又は脂肪アルコールの固体エステル、又はこれらの混合物から選択される。

[0035]

非シリコーンポリマー

本発明の態様の第二の変形によれば、上記工程a)の組成物は、少なくとも1種の非シリコーンポリマーを含む組成物である。

この第二の変形によれば、上記組成物は、その全質量に対して、25%~95質量%の水及び特に30%~90質量%の水を含むことが好ましい。

好ましくは、上記組成物は、少なくとも1種の非シリコーンポリマーを、該組成物の全質量に対して0.01%~95質量%なる範囲の含有率にて含む。

特定の一態様によれば、上記非シリコーンポリマーは、上記組成物の全質量に対して0. 1%~50質量%なる範囲及び好ましくは1%~30質量%なる範囲の含有率にて、該組成物中に存在する。

本発明の目的にとって、上記工程a)において使用する非シリコーンポリマーは、増粘性、定着性又はコンディショニング性ポリマーから選択することができる。

上記の「増粘性ポリマー」なる用語は、これを含まない組成物に1質量%にて導入した場合に、該組成物の粘度を、25 及び1 s⁻¹なる剪断速度にて少なくとも100cps及び好ましくは少なくとも500cpsだけ高めることを可能とするポリマーを意味する。この粘度は、コーン/プレート粘度計(ハーケ(Haake) R600レオメータ等)を使用して測定し得る。

10

30

20

40

[0036]

好ましくは、水性溶液、又は30%のエタノールを含み、pH7の水-アルコール溶液、又は液状石油ゼリー、イソプロピルミリステート、又はシクロペンタジメチルシロキサンから選択されるオイル中に、1質量%なる濃度にて導入した場合に、25 及び1 s⁻¹なる剪断速度にて少なくとも100cps及び好ましくは少なくとも500cpsなる粘度の実現を可能とするポリマーを使用するであろう。この粘度は、コーン/プレート粘度計(ハーケR600レオメータ等)を使用して測定し得る。

上記増粘性ポリマーは、上記水性相及び/又は上記脂肪層、より好ましくは該水性相を増粘することを可能とする。

上記工程a)において使用する増粘性ポリマーは、セルロースを主成分とする増粘剤、とりわけヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース又はカルボキシメチルセルロース、グアーガム及びその誘導体、特にヒドロキシプロピルグアー、微生物起源のガム、特にザンタンガム又はスクレログルカンガム、架橋されたアクリル酸又はアクリルアミドプロパンスルホン酸ホモポリマー、及び会合性(associative)ポリマーから選択することができる。

列挙可能なヒドロキシプロピルグアーは、例えばロディア(Rhodia)社によりジャガー(Jaguar) HP 105なる商品名の下に市販されている製品である。

上記会合性増粘剤に関して、ノニオン性又はイオン性の1又はそれ以上のポリマーを使用することができる。好ましくは、該会合性増粘剤はノニオン性、アニオン性又はカチオン性増粘剤である。

[0037]

上記会合性ポリマー(又は両親媒性ポリマー)は、より詳しくは少なくとも一つの親水性領域と少なくとも一つの疎水性領域とを含む。用語「疎水性基」とは、飽和又は不飽和で、直鎖又は分岐鎖の炭化水素を基本とする鎖を持つラジカル又はポリマーを意味し、これらは少なくとも8個の炭素原子、好ましくは10~30個の炭素原子、特に12~30個の炭素原子及びより好ましくは18~30個の炭素原子を含む。

より好ましくは、上記炭化水素を基本とする基は、一官能性の化合物から誘導される。 例として、上記疎水性基は脂肪アルコール、例えばステアリルアルコール、ドデシルアルコール又はデシルアルコールから誘導し得る。また、これは、ポリブタジエン等の炭化水素を基本とするポリマーを表すことも可能である。

上記工程a)で使用する、少なくとも一つの脂肪鎖(疎水性)を含む上記アニオン性で、両親媒性の増粘性ポリマーの中では、以下のものを挙げることができる:

(I) 少なくとも一つの親水性単位、及び少なくとも一つの脂肪鎖アリルエーテル単位を含むポリマー、より特定的には親水性単位が不飽和エチレン系アニオン性モノマーにより、有利にはビニルカルボン酸により及び最も特定的にはアクリル酸又はメタクリル酸又はこれらの混合物により形成され、またその脂肪鎖アリルエーテル単位が、以下の式(A)のモノマーに相当するポリマー:

CH2=CR ' CH2OBnR (A)

[0038]

ここで、R'はH又はCH3を表し、Bはエチレンオキシ基を表し、nはゼロ又は1~100なる範囲の整数を表し、Rは、8~30個の炭素原子、好ましくは10~24個及びより一層特定的には12~18個の炭素原子を含むアルキル、アリールアルキル、アリール、アルキルアリール及びシクロアルキル基から選択される炭化水素を基本とする基を表す。より一層好ましい上記式(A)の単位は、該式においてR'がHを表し、nが10に等しく、かつRがステアリル基(C18)を表す単位である。

これらの脂肪鎖アニオン性ポリマーの中で、好ましいものは、20%~60質量%のアクリル酸及び/又はメタクリル酸、5%~60質量%の低級アルキル(メタ)アクリレート、2%~50質量%の式(A)の脂肪鎖アリルエーテル、及び0~1質量%の架橋剤から製造されたポリマーであり、ここで該架橋剤は、周知の共重合性ポリエチレン系不飽和モノマー、例えばジアリルフタレート、アリル(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、(ポリ)エチレングリ

10

20

30

40

コールジメタクリレート又はメチレンビスアクリルアミドである。

[0039]

後者のポリマーの中で、最も好ましいものは、メタクリル酸、エチルアクリレート、ポリエチレングリコール(10EO)ステアリルエーテル(ステアレス(Steareth) 10)を含む架橋されたターポリマーであり、とりわけアライドコロイズ(Allied Colloids)社により、サルケア(Salcare) SC 80及びサルケア(Salcare) SC 90なる名称の下で市販されているものであり、これらはメタクリル酸、エチルアクリレート及びステアレス-10アリルエーテル(40/50/10)の架橋されたターポリマーを30%含有する水性エマルションである。

(II) 不飽和オレフィン系カルボン酸型の少なくとも一つの親水性単位、及び不飽和カルボン酸の(C10-C30)アルキルエステル等の型の、少なくとも一つの疎水性単位を含むポリマー。

これらのポリマーは、好ましくは、上記不飽和オレフィン系カルボン酸型の親水性単位が、以下の式(B)で示されるモノマーに相当するものから選択される:

[0040]

【化2】

$$CH_2 = C - C - OH$$
 $R_1 = O$
(B)

[0041]

ここで、R1はH又はCH3又はC2H5、即ちアクリル酸、メタクリル酸又はエタクリル酸単位を表し、また該ポリマーの、不飽和カルボン酸の(C10-C30)アルキルエステル等の型の疎水性単位は、以下の式(C)で示されるモノマーに相当し:

[0042]

【化3】

$$CH_2 = C - C - OR_3$$
 $R_2 = 0$

(C)

[0043]

ここで、R2はH又はCH3又はC2H5(即ち、アクリレート、メタクリレート又はエタクリレート単位)を表し、また好ましくはH(アクリレート単位)又はCH3(メタクリレート単位)を表し、R3はC10-C30及び好ましくはC12-C22アルキル基を表す。

上記の不飽和カルボン酸の(C10-C30)アルキルエステルは、例えばラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、デシルアクリレート、イソデシルアクリレート及びドデシルアクリレート、及び対応するメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、デシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート及びドデシルメタクリレートである。

この型の脂肪鎖アニオン性ポリマーの中で、使用されるであろうものは、より特定的に は以下のものを含むモノマー混合物から製造されるポリマーである:

- (i) 本質的にアクリル酸;
- (ii) 上記式(C)で表され、また該式においてR2がH又はCH3を表し、R3が12~22個の炭素原子を含むアルキル基を表すエステル、及び
- (iii) 架橋剤、ここで該架橋剤は、周知の共重合性ポリエチレン系不飽和モノマー、例えばジアリルフタレート、アリル(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、(ポリ)エチレングリコールジメタクリレート又はメチレンビスアクリルアミドである。

[0044]

この型の脂肪鎖アニオン性ポリマーの中で、より特定的には、95%~60質量%のアクリル酸(親水性単位)、4%~40質量%のC10-C30アルキルアクリレート(疎水性単位)及び0~6

10

20

30

50

質量%の架橋性重合性モノマーから製造されるポリマー、あるいはまた98%~96質量%のアクリル酸(親水性単位)、1%~4質量%のC10-C30アルキルアクリレート(疎水性単位)及び0.1~0.6質量%の架橋性重合性モノマー、例えば前に記載されたものから製造されるポリマーが使用されるであろう。

上記ポリマーの中で、本発明に従って最も特定的に好ましいものは、ラブリゾル(Lubri zol)社により、カルボポールウルトレッツ(Carbopol Ultrez) 10なる名称の下に市販されているカルボマー製品、及び更にグッドリッチ(Goodrich)社により、ペムレン(Pemulen) TR1、ペムレン(Pemulen) TR2、カルボポール(Carbopol) 1382なる商品名の下に市販されている製品、及びより一層好ましくはペムレンTR1、並びにセピック(SEPPIC)社によりコアテックス(Coatex) SXなる名称の下で市販されている製品である。

(III) 無水マレイン酸/C30-C38 -オレフィン/アルキルマレエートターポリマー、例えばニューフェーズテクノロジーズ(Newphase Technologies)社によりパーフォーマ(Performa) V 1608なる名称の下に販売されている製品(無水マレイン酸/C30-C38 -オレフィン/イソプロピルマレエートコポリマー)。

[0045]

(IV) 以下の成分を含むアクリル系ターポリマー:

- (a) 20%~70質量%の , -モノエチレン系不飽和カルボン酸;
- (b) 20%~80質量%の(a)以外の非-界面活性 , -モノエチレン系不飽和モノマー;
- (c) 0.5%~60質量%のノニオン性モノウレタン、ここで該モノウレタンは一価の(mono hydric)界面活性剤とモノエチレン系不飽和モノイソシアネートとの反応生成物である;

例えば、特許出願EP-A-0 173 109に記載されているもの、及びより特定的には、25%水性分散体としての、エトキシル化(40 EO)ベヘニルアルコールの、メタクリル酸/メチルアクリレート/ジメチル-m-イソプロペニルベンジルイソシアネートターポリマー。

(V) コポリマーであって、そのモノマーの中でも、 , -モノエチレン系不飽和カルボン酸及び , -モノエチレン系不飽和カルボン酸とオキシアルキレン化(C8-C30)脂肪アルコールとのエステルを含むコポリマー。

より好ましくは、これらの化合物は、またモノマーとして、 , -モノエチレン系不飽和カルボン酸と C_1 - C_4 アルコールとのエステルをも含む。

挙げることのできるこの型の化合物の一例は、ローム & ハース(Rohm & Haas)社により 販売されているアクリン(Aculyn) 22であり、これはメタクリル酸/エチルアクリレート/ オキシアルキレン化ステアリルメタクリレートターポリマーである。

[0046]

上記工程a)において使用する、上記脂肪鎖(疎水性)ノニオン性で両親媒性の増粘性ポリマーは、以下に列挙するものから選択されることが好ましい:

- (1) 少なくとも一つの脂肪鎖を含む基で変性されたセルロース、特に例えば以下に挙げるもの:
- ・少なくとも一つの脂肪鎖、例えばアルキル、アリールアルキル又はアルキルアリール基、又はこれらの混合物(ここで、該アルキル基は好ましくはC8-C22である)を含む基で変性されたヒドロキシエチルセルロース、例えばアクアロン(Aqualon)社により販売されている製品ナトロゾルプラスグレード(Natrosol Plus Grade) 330 CS (C16アルキル)、又はベロールノーベル(Berol Nobel)社により販売されている製品ベルモコル(Bermocoll) EHM 100;
- ・アルキルフェニルポリアルキレングリコールエーテル基により変性されたヒドロキシエチルセルロース、例えばアマーコール(Amerchol)社により販売されている製品アマーセルポリマー(Amercell Polymer) HM1500(ノニルフェニルポリエチレングリコール(15)エーテル);
- (2) 少なくとも一つの脂肪鎖を含む基で変性されたヒドロキシプロピルグアー、例えばランベルティ(Lamberti)社により市販されている製品エサフロア(Esaflor) HM22(C22アルキル鎖)、及びローヌ-プーラン(Rhone-Poulenc)社により市販されている製品RE210-18(C14アルキル鎖)及びRE205-1(C20アルキル鎖);

10

20

30

[0047]

- (3) 化学的に変性された又は未変性のデンプン、特にリン酸ニデンプン及びカルボキシメチルデンプン:
- (4) 例えば以下に挙げるものを含む、ビニルピロリドンと脂肪鎖疎水性モノマーとのコポリマー:
- ・ISP社により市販されている製品アンタロン(Antaron) V216又はガネックス(Ganex) V216(ビニルピロリドン/ヘキサデセンコポリマー)、
- ・ISP社により市販されている製品アンタロン(Antaron) V220又はガネックス(Ganex) V220(ビニルピロリドン/エイコセンコポリマー)、
- (5) C1-C6アルキルメタクリレート又はアクリレート及び少なくとも一つの脂肪鎖を含む両親媒性モノマーとのコポリマー、例えばゴールドシュミット(Goldschmidt)社により、アンチル(Antil) 208なる名称の下に市販されている、オキシエチレン化メチルアクリレート/ステアリルアクリレートコポリマー;
- (6) 親水性メタクリレート又はアクリレートと、少なくとも一つの脂肪鎖を含む疎水性 モノマーとのコポリマー、例えばポリエチレングリコールメタクリレート/ラウリルメタ クリレートコポリマー;
- (7) 少なくとも一つの脂肪鎖を持つ、アミノプラスト(aminoplast)エーテル骨格を含むポリマー、例えばサッドケミー(Sud-Chemie)社により市販されているピュアチックス(Pure Thix)化合物(compounds);
- (8) ポリウレタンポリエーテルであって、その鎖中に、通常ポリオキシエチレン化特性を持つ親水性ブロック及び疎水性ブロック両者を含む、該ポリウレタンポリエーテル、これらは脂肪族配列単独及び/又は環式脂肪族及び/又は芳香族配列であり得る。

[0048]

好ましくは、上記ポリウレタンポリエーテルは、親水性ブロックによって分離された、8~30個の炭素原子を含む炭化水素を基本とする脂肪鎖を少なくとも2つ含み、該炭化水素を基本とする鎖は、ペンダント鎖又は該親水性ブロックの末端における鎖であり得る。

本発明の工程a)において使用し得る、脂肪鎖ノニオン性ポリウレタンポリエーテルの例として、レオックス(Rheox)社により市販されているウレア官能基を含むレオレート(Rheo late) 205、又はレオレート208、204又は212、及び更にはローム&ハース(Rohm & Haas)社からのアクリゾル(Acrysol) RM 184、アクリン(Aculyn)又はアクリゾル44及びアクリン又はアクリゾル46を使用することができる[アクリン46は、150又は180モルのエチレンオキサイド、ステアリルアルコール及びメチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)(SMDI)を含むポリエチレングリコールの重縮合物であり、マルトデキストリン(4%)及び水(81%)とのマトリックス中に、15質量%分散させたものであり;アクリン44は、150又は180モルのエチレンオキサイド、デシルアルコール及びメチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)(SMDI)を含むポリエチレングリコールの重縮合物であり、プロピレングリコール(39%)と水(26%)との混合物中に35質量%にて分散させたものである]。

また、アクゾ(Akzo) 社からの、C12-C14アルキル鎖を含む製品エルファコス(Elfacos) T 210及びC18アルキル鎖を含む製品エルファコス(Elfacos) T212、及び同様にC20アルキル鎖及びウレタン結合を含み、固形分20%なる水分散物として市販されている、ローム&ハース(Rohm & Haas) 社からの製品DW 1206Bをも挙げることができる。

[0049]

また、これらポリマーの溶液又は分散液、特に水又は水性アルコール媒体中に分散されたポリマー溶液又は分散液を使用し得る。列挙可能なこのようなポリマーの例は、レオックス(Rheox)社により市販されているレオレート(Rheolate) 255、レオレート278及びレオレート244である。また、ローム&ハース(Rohm & Haas)社により販売されている製品DW 1 206F及びDW 1206Jを使用することも可能である。

本発明に従って使用することのできる上記ポリウレタンポリエーテルは、特にG. Fonnum, L. Bakke & FK. HansenによるColloid Polym. Sci., 1993, 271, 380-389に掲載された論文に記載されているものである。

10

20

30

40

上記工程a)において使用する、少なくとも一つの脂肪鎖(疎水性)を含む上記カチオン性 両親媒性ポリマーは、とりわけ四級化セルロース誘導体、カチオン性ポリウレタン及びカ チオン性ポリビニルラクタムから選択することができ、また好ましくは四級化セルロース 誘導体から選択することができる。

この型のポリマーの例として、特に以下のポリマーを挙げることができる:

- ・少なくとも一つの脂肪鎖を含む基、例えば少なくとも8個の炭素原子を含むアルキル 基、アリールアルキル基又はアルキルアリール基、あるいはこれらの混合物で変性された 、四級化セルロース;
- ・少なくとも一つの脂肪鎖を含む基、例えば少なくとも8個の炭素原子を含むアルキル 基、アリールアルキル基又はアルキルアリール基、あるいはこれらの混合物で変性された 、四級化ヒドロキシエチルセルロース。

[0050]

上記の四級化セルロース又はヒドロキシエチルセルロースが所有する上記アルキル基は 、8~30個の炭素原子を含むことが好ましい。上記アリール基は、フェニル、ベンジル、 ナフチル又はアンスリル基を表すことが好ましい。

C8-C30脂肪鎖を含む四級化されたアルキルヒドロキシエチルセルロースの挙げることの できる例は、アマーコール(Amerchol)社により販売されている製品クァトリソフト(Quatr isoft) LM 200、クァトリソフトLM-X529-18-A、クァトリソフトLM-X529-18B(C12アルキル) 及びクァトリソフトLM-X529-8(C18アルキル) 及びクロダ(Croda) 社により販売されている 製品クロダセル(Creodacel) QM、クロダセルQL(C12アルキル)及びクロダセルQS (C18アル キル)を含む。

当分野において使用されている全ての上記アニオン性、カチオン性、両性及びノニオン 性定着ポリマー(fixing polymer)及びこれらの混合物を、本件出願による上記工程a)の組 成物において使用することができる。

上記用語「定着ポリマー」とは、頭髪に形状を与え、あるいは頭髪を所定の形状に維持 することを可能とする任意のポリマーを意味する。

上記定着ポリマーは、化粧学的に許容される媒体に対して可溶であり、あるいは同一の 媒体に対して不溶であり得、またこの場合には、ポリマー固体又はポリマーの液状粒子(ラテックス又は擬似ラテックス)の分散体として使用できる。

一般的に使用される上記アニオン性定着ポリマーは、カルボン酸、スルホン酸、又はリ ン酸由来の基を含み、また約500~5,000,000なる範囲の数平均分子量を有するポリマーで ある。

上記カルボキシル基は、不飽和モノ-又はジ-カルボン酸モノマー、例えば以下の式(」) に相当するモノマーによって与えられる:

[0051]

【化4】

$$R_7$$
 $C = C$ $(A_1)_n$ COOH R_9

(I)

[0052]

ここで、nは0~10なる範囲の整数であり、A₁は、場合により、上記不飽和基の炭素原子 と結合し、あるいはnが1を超える場合には、酸素又は硫黄等のヘテロ原子を介して隣接す るメチレン基に結合しているメチレン基を表し、Rzは水素原子又はフェニル又はベンジル 基を表し、Rgは水素原子又は低級アルキル基又はカルボキシル基を表し、またRgは水素原 子、低級アルキル基、又はCH。-COOH、フェニル又はベンジル基を表す。

上記式において、低級アルキル基は、1~4個の炭素原子を持つ基及び特にメチル及びエ チル基を表すことが好ましい。

10

20

30

10

20

30

40

50

本発明によれば好ましいものである、カルボキシル基を含む上記アニオン性定着ポリマーは、以下に列挙されるものである:

A) ハーキュルス(Hercules)社により、レテン(Reten) 421、423又は425なる名称の下にナトリウム塩として販売されている、アクリル酸又はメタクリル酸あるいはその塩とアクリルアミドとのコポリマー;

[0053]

B) アクリル酸又はメタクリル酸とモノエチレン系モノマー、例えばエチレン、スチレン、ビニルエステル及びアクリル酸又はメタクリル酸エステルとのコポリマーであって、場合によりポリアルキレングリコール、例えばポリエチレングリコール上でグラフトされ、また場合により架橋された該コポリマー。このようなポリマーは、特にフランス特許第1,222,944号及びドイツ特許出願第2,330,956号に記載されており、この型のコポリマーは、特にルクセンブルグ特許出願第75,370号及び同第75,371号に記載されているように、場合によりN-アルキル化及び/又はヒドロキシアルキル化アクリルアミド単位をその鎖中に含んでおり、あるいはアメリカンシアナミド(American Cyanamid)社によってクァドラマー(Quadramer)なる名称の下に販売されている。同様に、アクリル酸とC1-C4アルキルメタクリレートとのコポリマー及びビニルピロリドン、アクリル酸及びC1-C20アルキルのメタクリレート、例えばラウリルメタクリレートのターポリマー、例えばISP社によりアクリリドン(AcrylidoneTM) LMなる名称の下に販売されている製品及びメタクリル酸/エチルアクリレート/tert-ブチルアクリレートターポリマー、例えばバスフ(BASF)社によりルビマー(LuvimerTM) 100Pなる名称の下に販売されている製品を挙げることができる。

また、メタクリル酸/アクリル酸/エチルアクリレート/メチルメタクリレートコポリマーを挙げることもでき、これは水性分散液として、アマーコール(Amerchol)社によりアマーホルド(Amerhold $^{\mathsf{TM}}$) DR 25なる名称の下に販売されている。

[0054]

- C) クロトン酸コポリマー、例えばその鎖中に酢酸ビニル又はプロピオネート単位を含み、また場合により他のモノマー、例えばアリルエステル又はメタアリルエステル、ビニルエーテル又は例えば少なくとも5個の炭素原子を含むもの等の長い炭化水素を基本とする鎖を持つ、直鎖又は分岐した飽和カルボン酸のビニルエステル(これらポリマーについては、場合によりグラフト化されあるいは架橋されていてもよい)、あるいはまた -又は-カルボン酸の、他のビニル、アリル又はメタアリルエステルモノマーを含むコポリマー。このようなポリマーは、特にフランス特許第1,222,944号、同第1,580,545号、同第2,265,782号、同第2,265,781号、同第1,564,110号及び同第2,439,798号に記載されている。この範疇に入る市販の製品は、ナショナルスターチ(National Starch)社により販売されている樹脂28-29-30、26-13-14及び28-13-10である。
- D) 以下に挙げられるものから選択される、 C_4 - C_8 モノ不飽和カルボン酸又はその無水物のコポリマー:
- ・(i) 1又はそれ以上のマレイン酸、フマール酸又はイタコン酸もしくはその無水物及び(ii) ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルハライド、フェニルビニル誘導体、アクリル酸及びそのエステルから選択される少なくとも1種のモノマーを含むコポリマー、ここでこれらコポリマーの無水物官能基は、場合によりモノエステル化又はモノアミド化されている。このようなポリマーは、特に米国特許第2,047,398号、同第2,723,248号及び同第2,102,113号、並びに英国特許第839,805号に記載されている。市販の製品は、特にISP社によりガントレッツ(Gantrez TM) AN又はESなる名称の下に販売されているものである。

[0055]

- ・(i) 1又はそれ以上のマレイン酸、シトラコン酸又はイタコン酸無水物単位及び(ii) アリル又はメタアリルエステルから選択される1又はそれ以上のモノマーを含むコポリマー、場合によりその連鎖中に、1又はそれ以上のアクリルアミド、メタクリルアミド、 -オレフィン、アクリル酸又はメタクリル酸エステル、アクリル酸又はメタクリル酸あるいはビニルピロリドン基を含む;
- ・これらコポリマーの無水物官能基は、場合によりモノエステル化又はモノアミド化され

10

20

30

40

50

ている。

これらのポリマーは、例えば本件出願人のフランス特許第2,350,384号及び同第2,357,2 41号に記載されている。

E) カルボキシレート基を含むポリアクリルアミド。

スルホン酸基を含む上記ホモポリマー及びコポリマーは、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアクリルアミドアルキルスルホン酸単位を含むポリマーである。

これらのポリマーは、特に以下のものから選択される:

・約1,000~100,000なる範囲の分子量を持つポリビニルスルホン酸塩、及び更にアクリル酸又はメタクリル酸及びこれらのエステル等の不飽和コモノマー、及び更にアクリルアミド又はその誘導体、ビニルエーテル及びビニルピロリドンとのコポリマー;

[0056]

- ・例えば、ナショナルスターチ(National Starch)社によりフレキサン(FlexanTM) 500及 びフレキサン(FlexanTM) 130なる名称の下で販売されているナトリウム塩等のポリスチレンスルホン酸の塩。これらの化合物は特許FR 2.198.719に記載されている:
- ・ポリアクリルアミドスルホン酸塩、例えば特許US 4,128,631に列挙されているもの等及びより特定的には、ヘンケル(Henkel)社によりコスメディアポリマー(Cosmedia Polymer) HSP 1180なる名称の下に販売されている、ポリアクリルアミドエチルプロパンスルホン酸。

本発明に従って使用し得る他のアニオン性定着ポリマーとして、ノベオン(Noveon)社によりフィクセート(Fixate) G-100なる名称の下に販売されている、分岐ブロック型アニオン性ポリマーを挙げることができる。

[0057]

本発明によれば、上記工程a)において使用するアニオン性定着ポリマーは、好ましくは アクリル酸コポリマー、例えば特にバスフ(BASF)社によりウルトラホールドストロング(U ltrahold™ Strong)なる名称の下に販売されているアクリル酸/エチルアクリレート/N-te rt-ブチルアクリルアミドターポリマー、クロトン酸から導かれたコポリマー、例えば酢 酸 ビニル/ ビニル tert - ブチルベンゾエート/ クロトン酸 ターポリマー及び特にナショナル スターチ(National Starch)社によりレジン(Resin) 28-29-30なる名称の下に販売されて いるクロトン酸/酢酸ビニル/ビニルネオドデカノエートターポリマー、マレイン酸、フマ ール酸又はイタコン酸又はその無水物と、ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルハラ イド、フェニルビニル誘導体及びアクリル酸及びそのエステルとから誘導されるポリマー 、例えばISP社によりガントレッツ(GantrezTM)なる名称の下に販売されているメチルビニ ルエーテル/モノエステル化マレイン酸無水物コポリマー、ロームファーマ(Rohm Pharma) 社によりユードラジット(Eudragit™) Lなる名称の下に販売されている、メタクリル酸と メチルメタクリレートとのコポリマー、バスフ(BASF)社によりルビマー(Luvimer TM) MAEX 又はMAEなる名称の下に販売されている、メタクリル酸とエチルアクリレートとのコポリ マー、バスフ社によりルビセット(Luviset) CA 66なる名称の下に販売されている酢酸ビ ニル/クロトン酸コポリマー、バスフ社によりアリストフレックス(Aristoflex™) Aなる 名称の下に販売されている、ポリエチレングリコールでグラフトされた酢酸ビニル/クロ トン酸コポリマー、及びノベオン(Noveon)社によりフィクセート(Fixate) G-100なる名称 の下に販売されているポリマーから選択される。

[0058]

上述のアニオン性定着ポリマーの中で、ISP社によりガントレッツ(Gantrez TM) ES 425 なる名称の下に販売されているメチルビニルエーテル/モノエステル化無水マレイン酸コポリマー、バスフ社によりウルトラホールドストロング(Ultrahold TM Strong)なる名称の下に販売されているアクリル酸/エチルアクリレート/N-tert-ブチルアクリルアミドターポリマー、ロームファーマ社によりユードラジット(Eudragit TM) Lなる名称の下に販売されている、メタクリル酸とメチルメタクリレートとのコポリマー、酢酸ビニル/ビニルtert-ブチルベンゾエート/クロトン酸ターポリマー及びナショナルスターチ社によりレジン(

Resin) 28-29-30なる名称の下に販売されているクロトン酸/酢酸ビニル/ビニルネオドデカノエートターポリマー、バスフ社によりルビマー(Luvimer $^{\mathsf{TM}}$) MAEX又はMAEなる名称の下に販売されている、メタクリル酸とエチルアクリレートとのコポリマー、ISP社によりアクリリドン(Acrylidone $^{\mathsf{TM}}$) LMなる名称の下に販売されているビニルピロリドン/アクリル酸/ラウリルメタクリレートターポリマー及びノベオン社によりフィクセート(Fixate) G-100なる名称の下に販売されているポリマーを使用することが、本発明に関してはより一層好ましい。

[0059]

上記工程a)において使用し得る上記カチオン性定着性フィルム-形成ポリマーは、ポリマー鎖の一部を構成しあるいは該ポリマー鎖に直接結合した一級、二級、三級及び/又は四級アミノ基を含み、かつ500~約5,000,000なる範囲及び好ましくは1,000~3,000,000なる範囲の分子量を持つポリマーから選択されることが好ましい。

これらのポリマーの中では、より特定的には以下のようなカチオン性ポリマーを挙げる ことができる:

(1) アクリル酸又はメタクリル酸のエステル又はアミドから誘導され、かつ以下の式で表される単位の少なくとも一つのを含むホモポリマー又はコポリマー:

[0060]

【化5】

[0061]

ここで、Raは水素原子又はCHa基を表し、

Aは、1~6個の炭素原子を含む直鎖又は分岐鎖アルキル基又は1~4個の炭素原子を含む ヒドロキシアルキル基であり、

同一でも異なっていてもよい R_4 、 R_5 及び R_6 は、1~18個の炭素原子を持つアルキル基又はベンジル基を表し、

同一でも異なっていてもよい R_1 及び R_2 は、各々水素原子又は1~6個の炭素原子を持つア 40ルキル基を表し、

Xはメトサルフェートアニオン又はハライド、例えば塩素又は臭素原子を表す。

上記群(1)のコポリマーは、またコモノマーから誘導される1又はそれ以上の単位をも含み、該コモノマーはアクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、窒素原子上で低級(C₁-C₄)アルキル基、アクリル酸又はメタクリル酸又はそのエステルから誘導される基で置換されたアクリルアミド及びメタクリルアミド、ビニルラクタム、例えばビニルピロリドン又はビニルカプロラクタム、及びビニルエステルからなる群から選択し得る。

[0062]

即ち、これら群(1)のコポリマーとしては、以下のものを挙げることができる:

10

20

30

40

50

- ・アクリルアミドと、ジメチル硫酸又はジメチルハライドで四級化されたジメチルアミノエチルメタクリレートとのコポリマー、例えばハーキュルス(Hercules)社によりハーコフロック(Hercofloc™)なる名称の下に販売されている製品;
- ・例えば、特許出願EP-A-080976に記載されており、またチバガイギー(Ciba Geigy)社によりビナカット(Bina Quat) P 100なる名称の下に販売されている、アクリルアミドと、 メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドとのコポリマー;
- ・ハーキュルス社によりレテン(Reten)なる名称の下に販売されているもの等の、アクリルアミドと、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメトサルフェートとのコポリマー:
- ・四級化された又は四級化されていないビニルピロリドン/ジアルキルアミノアルキルアクリレート又はメタクリレートコポリマー、例えばISP社によりガフカット(Gafquat $^{\mathsf{TM}}$) なる名称の下に販売されている製品、例えばガフカット(Gafquat $^{\mathsf{TM}}$) 734又はガフカット(Gafquat $^{\mathsf{TM}}$) 755、あるいはまたコポリマー(Copolymer $^{\mathsf{TM}}$) 845、958及び937として知られている製品。これらのポリマーは、フランス特許第2,077,143号及び同第2,393,573号に詳しく記載されている:
- ・ジメチルアミノエチルメタクリレート/ビニルカプロラクタム/ビニルピロリドンターポリマー、例えばISP社によりガフィックス(Gaffix) VC 713なる名称の下に販売されている製品;及び
- ・四級化ビニルピロリドン/ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドコポリマー、例えばISP社によりガフカット(Gafquat $^{\mathsf{TM}}$) HS 100なる名称の下に販売されている製品。 【 0 0 6 3 】
 - (2) ビニルピロリドンとビニルイミダゾールとの四級コポリマー;
- (3) キトサン又はその塩;使用可能な該塩は、より特定的にはキトサンの酢酸塩、乳酸塩、グルタミン酸塩、グルコン酸塩又はピロリドンカルボキシレートである。

これらの化合物は、アーバーテクノロジーズ(Aber Technologies)社によりキタンブルットスタンダード(Kytan Brut Standard)なる名称の下に販売されている、90.5質量%なる脱アセチル化度を持つキトサン、及びアマーコール(Amerchol)社によりキタマー(Kytam er^{TM}) PCなる名称の下に販売されているキトサンピロリドンカルボキシレートを含む。

この定義に対応する市販の製品は、より特定的にはナショナルスターチ社により、セルカット(Celquat) L 200及びセルカット(Celquat) H 100なる名称の下に販売されている製品である。

本発明に従って、上記工程a)において使用し得る上記両性定着ポリマーは、ポリマー鎖内に無秩序に分配された単位B及びCを含むポリマーから選択することができ、ここでBは少なくとも一つの塩基性窒素原子を含むモノマーから誘導される単位を表し、またCは1又はそれ以上のカルボン酸基又はスルホン酸基を含む酸性モノマーから誘導される単位を表し、あるいはまたB及びCは、カルボキシベタイン又はスルホベタイン双性イオン型モノマーを由来とする基を表すことができる。

[0064]

B及びCは、また一級、三級又は四級アミノ基を含むカチオン性ポリマー鎖を表すこともでき、ここで該アミノ基においては、そのアミノ基の少なくとも一つのが、炭化水素基を介して結合しているカルボン酸基又はスルホン酸基を担持しており、あるいはまたB及びCは、 ・ジカルボン酸系のエチレン単位を含むポリマーの鎖の一部を形成し、そこで該カルボン酸基の一つは、1種又はそれ以上の一級又は二級アミノ基を含むポリアミンとの反応に付されている。

上に与えた定義に対応する、より特定的に好ましい両性定着ポリマーは、下記ポリマーから選択される:

(1) 酸性ビニル単位及び塩基性ビニル単位を含むコポリマー、例えばカルボキシル基を持つビニル化合物、例えばより特定的にはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、 - クロロアクリル酸から誘導されるモノマーと、少なくとも一つの塩基性原子を含む置換ビニル化合物、例えばより特定的にはジアルキルアミノアルキルメタクリレート及びアクリ

レート、ジアルキルアミノアルキルメタクリルアミド及びアクリルアミドから誘導される 塩基性モノマーとの共重合により得られるコポリマー。このような化合物はUS 3,836,537 に記載されている。

- (2) 以下に記載のものから誘導される単位を含むポリマー:
- a) 窒素原子においてアルキル基により置換されている、アクリルアミド及びメタクリルアミドから選択される少なくとも1種のモノマー;
- b) 1又はそれ以上の反応性カルボキシル基を含む少なくとも1種の酸性コモノマー;及び
- c) 少なくとも1種の塩基性コモノマー、例えばアクリル酸及びメタクリル酸の、一級、 二級、三級又は四級アミノ置換基を持つエステル、及びジメチルアミノエチルメタクリレ ートのジメチル又はジエチル硫酸による四級化生成物。

[0065]

より一層特別に好ましい、本発明によるN-置換アクリルアミド又はメタクリルアミドは、そのアルキル基が2~12個の炭素原子を含む化合物であり、またより特定的にはN-エチルアクリルアミド、N-tert-オクチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、N-デシルアクリルアミド、N-デシルアクリルアミド及び対応するメタクリルアミドである。

上記酸性コモノマーは、より特定的にはアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸又はフマール酸及び更にはマレイン酸又はフマール酸又はその無水物の、1~4個の炭素原子を持つアルキルのモノエステルから選択される。

上記の好ましい塩基性コモノマーはアミノエチル、ブチルアミノエチル、N,N'-ジメチルアミノエチル及びN-tert-ブチルアミノエチルメタクリレートである。

特に、CTFA(1991年、第4版)名が、オクチルアクリルアミド/アクリレート/ブチルアミノエチルメタクリレートコポリマーであるコポリマー、例えばナショナルスターチ社により、アンホマー(AmphomerTM)又はロボクリル(LovocryITM) 47なる名称の下に販売されている製品が、特に使用される。

(3) 以下の一般式のポリアミノアミドから誘導される、部分的に又は完全にアシル化され、かつ架橋されたポリアミノアミド:

[0066]

[
$$\mathcal{H}$$
 6]
 $CO - R_{10} - CO - Z -$ (II)

[0067]

ここで、R10は飽和ジカルボン酸、エチレン性二重結合を含む脂肪族モノ-又はジ-カルボン酸、1~6個の炭素原子を持つ低級アルカノールとこれら酸とのエステルから誘導される二価の基、又はこれら酸の何れか一つのビス(一級)又はビス(二級)アミンへの付加により誘導される基を表し、またZはビス(一級)、モノ-又はビス(二級)ポリアルキレン-ポリアミンから誘導される基を表し、また好ましくは以下に記載のものを表し:

a) 60~100モル%なる割合の以下の基:

[0068]

【化7】

[0069]

ここで、x=2かつp=2又は3であり、あるいはまたx=3かつp=2であり、

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

b) $0 \sim 40$ モル% なる割合の上記の基(III)(ここで、x=3かつp=1であり、またこれはエチレンジアミンから誘導される)、又はピペラジンから誘導される基:

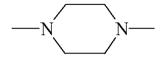
50

10

20

30

【化8】



[0071]

c) 0~20モル%の割合のヘキサメチレンジアミンから誘導される-NH-(CH₂)₆-NH-基; これらのポリアミノアミドはエピハロヒドリン、ジエポキシサイド、二無水物又はビス 不飽和誘導体から選択される二官能性架橋剤の、該ポリアミノアミドのアミノ基当たり0. 025~0.35モルなる該架橋剤による付加反応によって架橋されており、またアクリル酸、 クロロ酢酸又はアルカンスルトン又はこれらの塩との反応によってアシル化されている。

上記飽和カルボン酸は、好ましくは6~10個の炭素原子を持つ酸、例えばアジピン酸、2 , 2, 4-トリメチルアジピン酸及び2, 4, 4-トリメチルアジピン酸、テレフタール酸、及びエ チレン性二重結合を含む酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸から選択さ れる。

上記アシル化において使用するアルカンスルトンは、プロパン又はブタンスルトンであ ることが好ましく、また上記アシル化剤の塩は、ナトリウム又はカリウム塩であることが 好ましい。

(4) 以下の式の双性イオン性単位を含むポリマー:

[0072]

【化9】

[0073]

ここで、R11は重合性不飽和基、例えばアクリレート、メタクリレート、アクリルアミ ド又はメタクリルアミド基を表し、y及びzは、1~3なる整数を表し、R12及びR13は水素原 子、メチル、エチル又はプロピル基を表し、R14及びR15は、水素原子又はR14及びR15にお ける炭素原子の和が10を超えないようなアルキル基を表す。

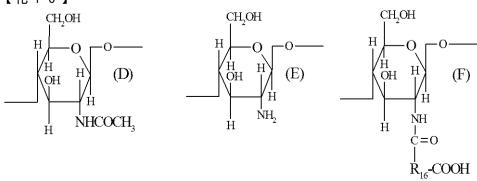
このような単位を含む上記ポリマーは、また非-双性イオン型モノマー、例えばジメチ ル-又はジエチル-アミノエチルアクリレート又はメタクリレート又はアルキルアクリレー ト又はメタクリレート、アクリルアミド又はメタクリルアミド、又は酢酸ビニルから誘導 される単位をも含むことができる。

例として、メチルメタクリレート/メチルジメチルカルボキシメチルアンモニオエチル メタクリレートコポリマー、例えばザンドツ(Sandoz)社によりジアフォーマー(Diaformer) Z301なる名称の下に販売されている製品を挙げることができる。

(5) 以下の式に相当するモノマー単位を含む、キトサンから誘導されるポリマー:

[0074]

【化10】



10

20

30

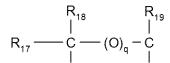
40

[0075]

上記単位(D)は0~30%なる範囲の割合で、上記単位(E)は5%~50%なる範囲の割合で、かつ上記単位(F)は30%~90%なる範囲の割合で存在し、ここで該単位(F)において、R16は以下の式で示される基を表すものと理解され:

[0076]

【化11】



[0077]

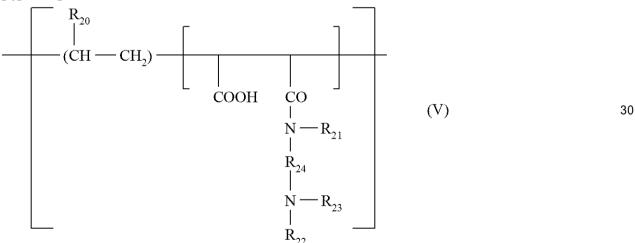
ここで、q=0である場合には、同一でも異なっていてもよい R_{17} 、 R_{18} 及び R_{19} は、各々水素原子、メチル基、ヒドロキシ基、アセトキシ基又はアミノ基、場合により1又はそれ以上の窒素原子で分断されており、及び/又は場合により1又はそれ以上のアミノ、ヒドロキシル、カルボキシル、アルキルチオ又はスルホン酸基で置換されているモノアルキルアミノ基又はジアルキルアミノ基、あるいはアルキル基がアミノ基を有しているアルキルチオ基を表し、該基 R_{17} 、 R_{18} 及び R_{19} の少なくとも一つは、この場合においては水素原子であり、

あるいはq=1である場合には、 R_{17} 、 R_{18} 及び R_{19} は、各々水素原子を表し、また更にはこれら化合物と塩基又は酸によって形成される塩であり;

(6) 以下の一般式(V)に相当する単位を含むポリマーは、例えばフランス特許第1,400,3 66号に記載されている:

[0078]

【化12】



[0079]

ここで、 R_{20} は水素原子、 CH_3O 、 CH_3CH_2O 又はフェニル基を表し、 R_{21} は水素原子又は低級アルキル基、例えばメチル又はエチル基を表し、 R_{22} は水素原子又は C_1 - C_6 低級アルキル基、例えばメチル又はエチル基を表し、 R_{23} は C_1 - C_6 低級アルキル基、例えばメチル又はエチル基を表し、ここで R_{24} は- CH_2 - CH_2 -

- (7) キトサンのN-カルボキシアルキル化により誘導されるポリマー、例えばN-(カルボキシメチル)キトサン又はN-(カルボキシブチル)キトサン。これらはジャンデッカー(Jan Dekker)社により「エバルサン(Evalsan)」なる名称の下に販売されている。
 - (8) 以下に挙げるものから選択される、-D-X-D-X-型の両性ポリマー:
- a) クロロ酢酸又はクロロ酢酸ナトリウムと、以下の式で示される少なくとも一つの単位を含む化合物との反応により得られるポリマー:

50

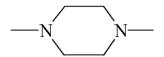
40

10

ここで、Dは以下の基を表し:

[0080]

【化13】



[0081]

また、Xは記号E又はE'を表し、同一又は異なっているE又はE'は、二価の基を表し、該 二価の基は、主鎖において7個までの炭素原子を含む直鎖又は分岐鎖アルキレン基であり 、これは無置換又はヒドロキシル基で置換されており、また付随的に酸素、窒素及び硫黄 原子又は1~3個の芳香族及び/又は複素環式リングを含むことができ、該酸素、窒素及び 硫黄原子はエーテル、チオエーテル、スルホキシド、スルホン、スルホニウム、アルキル アミノ又はアルケニルアミノ基又はヒドロキシル、ベンジルアミノ、アミンオキサイド、 四級アンモニウム、アミド、イミド、アルコール、エステル及び/又はウレタン基として 存在しており、

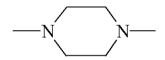
b) 以下の式のポリマー:

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

ここで、Dは以下の基を表し:

[0082]

【化14】



[0083]

また、Xは記号E又はE'を、また少なくとも1回はE'を表し、ここでEは上に与られた意味を持ち、またE'は、主鎖において7個までの炭素原子を持つ直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基であり、これは無置換であり、あるいは1又は複数のヒドロキシル基で置換されており、また1又は複数の窒素原子を含み、該窒素原子は、場合により酸素原子で分断されているアルキル基により置換されており、また必然的に1又はそれ以上のカルボキシル基又は1又はそれ以上のヒドロキシル基を含み、かつクロロ酢酸又はクロロ酢酸ナトリウムとの反応によりベタイン化されており;

(9) N,N-ジアルキルアミノアルキルアミン、例えばN,N-ジメチルアミノプロピルアミンを用いた半-アミド化により、あるいはN,N-ジアルキルアミノアルカノールを用いた半-エステル化により部分的に変性した、 (C_1-C_5) アルキルビニルエーテル/無水マレイン酸コポリマー。これらのコポリマーは、またビニルカプロラクタム等の他のビニルコモノマーをも含むことができる。

[0084]

上述の両性定着ポリマーの中で、本発明による工程a)において最も特定的に使用されているものは、群(3)のもの、例えばCTFA名が、オクチルアクリルアミド/アクリレート/ブチルアミノエチルメタクリレートコポリマーであるコポリマー、例えばナショナルスターチ社によりアンホマー(Amphomer $^{\mathsf{TM}}$)、アンホマー(Amphomer $^{\mathsf{TM}}$) LV 71又はロボクリル(LovocryI $^{\mathsf{TM}}$) 47なる名称の下に販売されている製品及び群(4)のもの、例えばメチルメタクリレート/メチルジメチルカルボキシメチルアンモニオエチルメタクリレート、例えばザンドツ(Sandoz)社によりディアフォーマ(Diaformer) Z301なる名称の下に販売されているものである。

本発明による工程a)において使用し得る上記ノニオン性定着ポリマーは、例えば以下に挙げるものから選択される:

・ポリアルキルオキサゾリン;

10

20

30

- ・酢酸ビニルホモポリマー;
- ・酢酸ビニルコポリマー、例えば酢酸ビニルとアクリル酸エステルとのコポリマー、酢酸ビニルとエチレンとのコポリマー、又は酢酸ビニルとジブチルマレエート等のマレイン酸エステルとのコポリマー;
- ・アクリル酸エステルホモポリマー及びコポリマー、例えばアルキルアクリレートとアルキルメタクリレートとのコポリマー、例えばローム & ハース (Rohm & Haas) 社によりプリマール (Primal $^{\mathsf{TM}}$) AC-261 K及びユードラジット (Eudragi $^{\mathsf{TM}}$) NE 30Dなる名称の下に販売されている製品、バスフ (BASF) 社により8845なる名称の下に販売されている製品、又はヘキスト (Hoechst) 社によりアプレタン (Appretan $^{\mathsf{TM}}$) N9212なる名称の下に販売されている製品;

[0085]

- ・アクリロニトリルと、例えばブタジエン及びアルキル(メタ)アクリレートから選択されるノニオン性モノマーとのコポリマー、ローム&ハース社によりCJ 0601 Bなる名称の下に販売されている製品を挙げることができる;
 - ・スチレンホモポリマー:
- ・スチレンコポリマー、例えばスチレンとアルキル(メタ)アクリレートとのコポリマー、例えばヘキスト社により販売されている製品モイリス(MowilithTM) LDM 6911、モイリス(MowilithTM) DM 611及びモイリス(MowilithTM) LDM 6070及びローヌプーランク(Rhone -Poulenc)社により販売されている製品ロドパス(RhodopasTM) SD 215及びロドパス(RhodopasTM) DS 910;スチレン、アルキルメタクリレート及びアルキルアクリレートのコポリマー;スチレンとブタジエンとのコポリマー;又はスチレン、ブタジエン及びビニルピリジンのコポリマー;

・ポリアミド;

- ・ビニルラクタムホモポリマー、例えばビニルピロリドンホモポリマー及び例えばバスフ社によりルビスコルプラス(LuviskolTM Plus)なる名称の下に販売されているポリビニルカプロラクタム;及び
- ・ビニルラクタムコポリマー、例えばバスフ社により、ルビテック(Luvitec) VPC 55K6 5Wなる商品名の下に販売されているポリ(ビニルピロリドン/ビニルラクタム)コポリマー、ポリ(ビニルピロリドン/酢酸ビニル)コポリマー、例えばISP社によりPVPVATM S630Lなる名称の下に販売されているもの、バスフ社によりルビスコル(LuviskolTM) VA 73、VA 6 4、VA 55、VA 37及びVA 28なる名称の下に販売されているもの;及びポリ(ビニルピロリドン/酢酸ビニル/ビニルプロピオネート)ターポリマー、例えばバスフ社によりルビスコル(Luviskol) VAP 343なる名称の下に販売されている製品。

[0086]

上記ノニオン性ポリマーのアルキル基は、1~6個の炭素原子を含むことが好ましい。 同様に、定着ポリマーとして、官能化された又は官能化されていないカチオン性、ノニオン性、アニオン性又は両性ポリウレタン、又はその混合物を、上記工程a)において使用することができる。

特に本発明の対象とする上記ポリウレタンは、本件出願人の会社が所有者である特許出願EP 0 751 162、EP 0 637 600、EP 0 648 485及びFR 2 743 297、及びバスフ(BASF)社による特許出願EP 0 656 021及びWO 94/03510、及びナショナルスターチ(National Starch)社によるEP 0 619 111において記載されているものである。

本発明において特に適しているポリウレタンとしては、バスフ社によりルビセット(Luviset) PURTMなる名称の下に販売されている製品を挙げることができる。

本発明の目的にとって、上記用語「コンディショニングポリマー」とは、ケラチン繊維 及びとりわけ毛髪に対して、以下の諸特性:ソフトな手触り、縮毛の矯正効果、縺れ解消 の容易さの内の少なくとも一つの改善をもたらし得るポリマーを意味する。

好ましくは、上記コンディショニングポリマーは、カチオン性ポリマー又は両性ポリマー、とりわけポリクォータニウム(Polyquaternium)-22である。

好ましくは、上記コンディショニングポリマーは、以下に挙げるものから選択される:

10

20

30

40

(1) アルキルジアリルアミン又はジアルキルジアリルアンモニウム塩のシクロポリマー、例えば連鎖の主な構成成分として以下の式(VII)又は(VIII)に相当する単位を含むホモポリマー又はコポリマー:

[0087]

【化15】

$$-(CH_2)_t$$
 $-CR_{12}$ $-CH_2$ $-CH_2$

$$-(CH_2)_{t} - CR_{12} - CH_2$$

$$CH_2 - CH_2$$

[0088]

ここで、k及びtは0又は1に等しく、その和k+tは1に等しく;R12は水素原子又はメチル基を表し;R10及びR11は、夫々独立に、1~6個の炭素原子を持つアルキル基、アルキル基が、好ましくは1~5個の炭素原子を持つヒドロキシアルキル基、低級(C1-C4)アミドアルキル基、又はR10及びR11は、これらが結合している窒素原子と共に、複素環式基、例えばピペリジニル又はモルホリニル基を表すことができ;Y-はブロミド、クロリド、アセテート、ボレート、シトレート、タルトレート、ビサルフェート、ビスルフィット、サルフェート又はホスフェート等のアニオンである。これらポリマーは、特にフランス特許第2,080,759号及びその付加証明書(Certificate of Addition)第2,190,406号に記載されている

R10及びR11は、夫々独立に、1~4個の炭素原子を含むアルキル基を表すことが好ましい

上記定義のポリマーの中で、より特定的には、ナルコ(NaIco)社によりマーカット(Merquat) 100なる名称の下に販売されているジメチルジアリルアンモニウムクロリドホモポリマー及びその低重量平均分子量を持つ同族体、及びマーカット(Merquat) 550なる名称の下に販売されているジアリルジメチルアンモニウムクロリドとアクリルアミドとのコポリマーを挙げることができる。

(2) 四級ジアンモニウムポリマー、とりわけ以下の式(IX)に対応する繰返し単位を含むポリマー:

[0089]

【化16】

20

30

40

(IX)

[0090]

ここで、同一又は異なっていてもよい、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} は1~20個の炭素原子を含む脂肪族、脂環式又はアリール脂肪族(arylaliphatic)基又は低級ヒドロキシアルキル脂肪族基を表し、あるいはまた R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} は、一緒に又は別々に、これらが結合している窒素原子と共に、場合により窒素以外の第二の複素原子を含む複素環式基を構成し、あるいはまた R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} はニトリル、エステル、アシル又はアミド基で置換された、直鎖又は分岐 C_1 - C_6 アルキル基、あるいは基:CO-O- R_{17} -D又はCO-NH- R_{17} -D(ここで、 R_{17} はアルキレンでありまたDは四級アンモニウム基である)を表し、

A₁及びB₁は2~20個の炭素原子を含むポリメチレン基を表し、これは直鎖又は分岐鎖で、飽和又は不飽和のポリメチレン基であり得、また主鎖と結合した、又は該主鎖内に挿入された、1又はそれ以上の芳香族リング又は1又はそれ以上の酸素又は硫黄原子又はスルホキシド、スルホン、ジスルフィド、アミノ、アルキルアミノ、ヒドロキシ、四級アンモニウム、ウレイド、アミド又はエステル基を含むことができ、及び

X⁻は、無機又は有機酸由来のアニオンを表し、

 A_1 、 R_{13} 及び R_{15} は、これらが結合している2つの窒素原子と共に、ピペラジンリングを形成し得る。更に、A1が直鎖又は分岐鎖で、飽和又は不飽和のアルキレン又はヒドロキシアルキレン基を表す場合、B1も基:(CH2)n-CO-D-OC-(CH2)p-を表すことができ、

ここで、n及びpは、約2~20なる範囲の整数であり、

Dは以下のものを表す:

a) 式:-0-Z-0-のグリコール残基、ここでZは直鎖又は分岐鎖の炭化水素を基本とする 基又は以下の式で表される基の一つに対応する基を表し:

-(CH2-CH2-0)x-CH2-CH2-

-[CH2-CH(CH3)-0],-CH2-CH(CH3)-

ここで、x及びyは、明確な及び固有の重合度に相当する、1~4の整数、あるいは平均重合度に相当する1~4の任意の数を表し、

[0091]

- b) ビス-二級ジアミン残基、例えばピペラジン誘導体、
- c) 式:-NH-Y-NH-で表されるビス-一級ジアミン残基、ここでYは直鎖又は分岐鎖の炭化水素を基本とする基又は更に二価の基:-CH₂-CH₂-S-S-CH₂-CH₂-を表し、
 - d) 式:-NH-CO-NH-で表されるウレイレン基。

好ましくは、X⁻はクロリド又はブロミド等のアニオンである。

これらのポリマーは、一般的に1,000~100,000なる範囲の数平均分子量を持つ。

この型のポリマーは特にフランス特許第2320330号、同第2270846号、同第2316271号、同第2336434号及び同第2413907号及び米国特許第2273780号、同第2375853号、同第2388614号、同第2454547号、同第3206462号、同第2261002号、同第2271378号、同第3874870号、同第4001432号、同第3929990号、同第3966904号、同第4005193号、同第4025617号、同第4025627号、同第4025653号、同第4026945号及び同第4027020号に記載されている。

より特定的には、以下の式(X)に対応する繰返し単位から形成されるポリマーを使用することができる:

[0092]

【化17】

(X)

[0093]

10

20

30

30

40

ここで、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 及び R_{21} は、同一又は異なっており、約1~4個の炭素原子を持つアルキル又はヒドロキシアルキル基を表し、またr及びsは約2~20なる範囲の整数であり、またx-は無機又は有機酸由来のアニオンである。

特に好ましい上記式(X)の化合物は、該式(X)においてR18、R19、R20及びR21がメチル基を表し、またr=3、s=6及びX=CIである化合物であり、これはINCI命名法(CTFA)によれば、ヘキサジメトリン(Hexadimethrine)クロリドとして知られている。

上記四級ジアンモニウムポリマーは、また以下の式(XI)で示される単位からなるものであってもよい:

[0094]

【化18】

10

20

30

40

(XI)

[0095]

ここで、同一でも異なっていてもよいR22、R23、R24及びR25は、水素原子又はメチル、エチル、プロピル、 -ヒドロキシエチル、 -ヒドロキシプロピル又は基: -CH2CH2(OCH2 CH2)pOHを表し、

ここで、pは0に等しいか、又は1~6なる範囲の整数に等しいが、R22、R23、R24及びR25が同時に水素原子を表すことがないことを条件とし、

同一でも異なっていてもよいt及びuは、1~6なる範囲の整数であり、

vは0に等しいか、又は1~34なる範囲の整数に等しく、

X⁻はハライド等のアニオンを表し、

Aはジハライドの基を表すか、あるいは-CH2-CH2-O-CH2-CH2-を表すことが好ましい。 このような化合物は、特にEP-A-122324において記載されている。

これらの中では、例えばミラノール(Miranol)社により販売されている製品ミラポール(MirapolTM) A 15、ミラポール(MirapolTM) AD1、ミラポール(MirapolTM) AZ1及びミラポール(MirapolTM) 175を挙げることができる。

(3) カチオン性多糖類、特にカチオン性セルロース及びガラクトマンナンガム。

セルロースに対しては、セルロース又は四級アンモニウムを含む水溶性モノマーでグラフトされたセルロース誘導体、特に米国特許第4,131,576号に記載されているもの、例えば、特にメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム又はジメチルジアリルアンモニウム塩によりグラフト化された、ヒドロキシアルキルセルロース、例えばヒドロキシメチル・、ヒドロキシエチル・又はヒドロキシプロピル・セルロースのコポリマーを挙げることができる。

この定義に対応する販売されている製品は、より特定的にはアクゾノーベル(Akzo Nobe I)社によりセルカット(Celquat) L 200、セルカット(Celquat) LOR及びセルカット(Celquat) H 100なる名称の下に販売されている製品[ポリクォータニウム-4(Polyquaternium-4)]である。同様に、ラブリゾル(Lubrizol)社によりメルカット(Merquat) 280[ポリクォータニウム-22(Polyquaternium-22)]なる名称の下に販売されている製品を挙げることもできる。

[0096]

界面活性剤

本発明の態様の第三の変形によれば、上記工程a)の組成物は、少なくとも1種の界面活性剤を含む組成物である。

この第三の変形によれば、上記組成物は、その全質量に対して30%~70質量%の水を含むことが好ましい。

10

20

30

40

50

好ましくは、上記組成物は、その全質量に対して0.01%~95%、好ましくは0.1%~60質量%及び更に好ましくは1%~50質量%なる範囲の含有率にて、少なくとも1種の界面活性剤を含む。

本発明の目的にとって、上記工程a)で使用する界面活性剤は、ノニオン性界面活性剤、 アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤及び両性又は双性イオン型界面活性剤から 選択することができる。

本発明による上記界面活性剤は、シリコーン系又は非-シリコーン系界面活性剤であり得る。

上記用語「アニオン性界面活性剤」とは、イオン性又はイオン化し得る基として、アニオン性の基のみを含む界面活性剤を意味する。これらのアニオン性の基は、以下の基から選択されることが好ましい:-C(0)OH、-C(0)O-、 $-SO_3$ H、 $-S(0)_2$ O-、 $-OS(0)_2$ OH、 $-OS(0)_2$ O-、-P(0)OH2、 $-P(0)_2$ O-、-P(0)OH2、-P(0)OH2、 $-P(0)_2$ O-、-P(0)OH2、 $-P(0)_3$ O-、 $-P(0)_4$ C - $-P(0)_5$ C

[0097]

本発明の上記工程a)において使用し得るアニオン性界面活性剤の例としては、アルキル硫酸、アルキルエーテル硫酸、アルキルアミドエーテル硫酸、アルキルアリールポリエーテル硫酸、硫酸モノグリセライド、アルキルスルホネート、アルキルアリールスルホネート、 - オレフィンスルホネート、パラフィンスルホネート、アルキルスルホサクシネート、アルキルエーテルスルホサクシネート、アルキルアミドスルホサクシネート、アルキルスルホアセテート、アシルサルコシネート、アシルグルタメート、アルキルスルホサクシナメート、アシルイセチオネート及びN-アシルタウレート、ポリグリコシド-ポリカルボン酸のアルキルモノエステルの塩、アシルラクチレート、D-ガラクトシド-ウロン酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アルキルアリールエーテルカルボン酸塩、アルキルアミドエーテルカルボン酸塩、及びこれら化合物全ての対応する塩形状にないものを挙げることができる。ここで、これら化合物全てのアルキル基及びアシル基は、6~40個の炭素原子を含み、またそのアリール基は、フェニル基を表す。

これら化合物は、オキシエチレン化することができ、またその結果1~50個のエチレン オキサイド単位を含むことが好ましい。

上記ポリグリコシド-ポリカルボン酸の C_6 - C_{24} アルキルエーテルモノエステルの塩は、 C_6 - C_{24} アルキルポリグリコシド-シトレート、 C_6 - C_{24} アルキルポリグリコシドタウレート及び C_6 - C_{24} アルキルポリグリコシド-スルホサクシネートから選択することができる。

[0098]

上記アニオン性界面活性剤が塩の形状にある場合、これらはアルカリ金属塩、例えばそのナトリウム又はカリウム塩及び好ましくはナトリウム塩、アンモニウム塩、アミン塩及び特にアミノアルコール塩又はアルカリ土類金属塩、例えばマグネシウム塩から選択することができる。

特に述べることのできるアミノアルコール塩の例は、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミン塩、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン又はトリイソプロパノールアミン塩、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール塩、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール塩及びトリ(ヒドロキシメチル)アミノメタン塩を含む。

アルカリ金属又はアルカリ土類金属塩、及び特にナトリウム又はマグネシウム塩を使用 することが好ましい。

上記アニオン性界面活性剤の中では、2~50個のエチレンオキサイド単位を含み、とりわけアルカリ金属、アンモニウム、アミノアルコール及びアルカリ土類金属塩の形状にある (C_6-C_{24}) アルキル硫酸、 (C_6-C_{24}) アルキルエーテル硫酸、又はこれら化合物の混合物を使用することが好ましい。

特に、2~20個のエチレンオキサイド単位を含み、とりわけアルカリ金属、アンモニウム、アミノアルコール及びアルカリ土類金属塩の形状にある $(C_{12}-C_{20})$ アルキル硫酸、 (C_1)

₂-C₂₀)アルキルエーテル硫酸、又はこれら化合物の混合物を使用することが好ましい。更に好ましくは、2.2モルのエチレンオキサイドを含むラウリルエーテル硫酸ナトリウムを使用することが好ましい。

[0099]

本発明による上記工程a)において使用し得るノニオン性界面活性剤の例は、例えばM.R. Porterによる界面活性剤ハンドブック (Handbook of Surfactants),ブラッキー&サン (BI ackie & Son) (グラスゴー&ロンドン (GI asgow and London)) 社刊,1991,pp.116-178において記載されている。これらは、特にアルコール、 -ジオール及び (C_1-C_{20}) アルキルフェノールから選択され、これら化合物は、ポリエトキシル化、ポリプロポキシル化及び/又はポリグリセロール化されており、また例えば8~40個の炭素原子を含む少なくとも一つの脂肪鎖を含み、そのエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイド基の数は、特に1~200なる範囲であり得、またそのグリセロール基の数は、特に1~30なる範囲であり得る。

同様に、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとのコポリマー、場合によりオキシエチレン化ソルビタン脂肪酸エステル、スクロース脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレン化脂肪酸エステル、場合によりオキシアルキレン化アルキルポリグリコシド、アルキルグルコシドエステル、モノ-又はジ-アルカノールアミン、N-アルキルグルカミン及びN-アシルメチルグルカミンの誘導体、アルドビオナミド、オキシエチレン化及び/又はオキシプロピレン化シリコーン及びアミンオキサイドを挙げることもできる。

上記工程a)において使用するノニオン性界面活性剤は、より特定的にはモノオキシアルキレン化又はポリオキシアルキレン化された、モノグリセロール化又はポリグリセロール化されたノニオン性界面活性剤から選択される。該オキシアルキレン単位は、より特定的にはオキシエチレン又はオキシプロピレン単位、又はこれらの組合せ、好ましくはオキシエチレン単位である。

[0100]

列挙し得るオキシアルキレン化ノニオン性界面活性剤の例は、以下に記載するものを含む:

- ・オキシアルキレン化 (C_8-C_{24}) アルキルフェノール;
- ・飽和又は不飽和で、直鎖又は分岐したオキシアルキレン化 C_8 - C_{30} アルコール、とりわけデセス-3(Deceth-3)又はデセス-5(Deceth-5);
 - ・飽和又は不飽和で、直鎖又は分岐したオキシアルキレン化Cg-Cgのアミド;
- ・飽和又は不飽和で、直鎖又は分岐した、 C_8-C_{30} 酸とポリエチレングリコールとのエステル;
- ・飽和又は不飽和で、直鎖又は分岐した、 C_8-C_{30} 酸とソルビトールとのポリオキシエチレン化エステル;
 - ・飽和又は不飽和のオキシエチレン化植物油;
- ・特に、単独又は混合物としての、エチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドの縮合物;
 - ・オキシエチレン化及び/又はオキシプロピレン化シリコーン。

[0101]

上記界面活性剤は、好ましくは1~100なる範囲及びより好ましくは2~50なる範囲のエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドのモル数を持つ。有利には、該アニオン性界面活性剤は、如何なるオキシプロピレン単位をも含まない。

本発明の好ましい一態様によれば、上記工程a)において使用するノニオン性界面活性剤は、オキシエチレン化C₈-C₃₀アルコール及び飽和又は不飽和で、直鎖又は分岐したC₈-C₃₀酸とソルビトールとのポリオキシエチレン化エステルから選択される。

モノグリセロール化又はポリグリセロール化ノニオン性界面活性剤の例として、モノグリセロール化又はポリグリセロール化 C_8 - C_{40} アルコールを、上記工程a) において使用することが好ましい。

特に、上記モノグリセロール化又はポリグリセロール化 C_8 - C_{40} アルコールは、以下の式

10

20

00

30

40

(A1)に対応する:

 $RO - [CH_2 - CH(CH_2OH) - O]_m - H$ (A1)

ここで、Rは直鎖又は分岐した C_8 - C_{40} 及び好ましくは C_8 - C_{30} アルキル又はアルケニル基を表し、またmは1~30及び好ましくは1~10なる範囲の数を表す。

[0102]

本発明との関連で上記工程a)において使用するのに適した化合物の例として、4モルのグリセロールを含むラウリルアルコール(INCI名:ポリグリセリル-4ラウリルエーテル)、1.5モルのグリセロールを含むラウリルアルコール、4モルのグリセロールを含むオレイルアルコール(INCI名:ポリグリセリル-4オレイルエーテル)、2モルのグリセロールを含むオレイルアルコール(INCI名:ポリグリセリル-2オレイルエーテル)、2モルのグリセロールを含むオレイルアルコール、6モルのグリセロールを含むセテアリルアルコール、6モルのグリセロールを含むオレオセチルアルコール、及び6モルのグリセロールを含むオクタデカノールを挙げることができる。

上記アルコールは、上記mの値が統計的な値を表すことと同じ理由から、アルコールの 混合物を表すことができ、このことは、市販の製品において、数種のポリグリセロール化 脂肪アルコールが、混合物として共存できることを意味する。

上記モノグリセロール化又はポリグリセロール化アルコールの中で、1モルのグリセロールを含む C_8/C_{10} アルコール、1モルのグリセロールを含む C_{10}/C_{12} アルコール、及び1.5 モルのグリセロールを含む C_{10} アルコールを含む C_{10} アルコールを使用することが、より特定的に好ましい。

好ましくは、上記ノニオン性界面活性剤は、オキシエチレン化又は非-オキシエチレン 化アルカノールアミド及びオキシエチレン化脂肪アルコールから選択される。

上記工程a)において使用し得る上記カチオン性界面活性剤は、例えば場合によりポリオキシアルキレン化一級、二級又は三級脂肪アミン塩、四級アンモニウム塩、及びこれらの混合物を含む。

特に挙げることのできる四級アンモニウム塩の例は、以下のものを含む:

・以下の一般式(A2)に相当する四級アンモニウム塩:

[0103]

【化19】

$$\begin{bmatrix} R_8 & R_{10} \\ R_9 & R_{11} \end{bmatrix}^+ X^-$$

(A2)

[0104]

上記式(A2)において、同一又は異なっていてもよい $R_8 \sim R_{11}$ は、 $1 \sim 30$ 個の炭素原子を含む直鎖又は分岐鎖脂肪族基、又は芳香族基、例えばアリール又はアルキルアリール基を表し、これらの基 $R_8 \sim R_{11}$ の少なくとも一つのは、 $8 \sim 30$ 個の炭素原子及び好ましくは $12 \sim 24$ 個の炭素原子を含むものと理解され、及び

 X^{-} は、有機又は無機アニオン性対イオン、例えばハライド、アセテート、ホスフェート、ニトレート、 (C_1-C_4) アルキル硫酸、 (C_1-C_4) アルキル-又は (C_1-C_4) アルキルアリールスルホネート、特にメチル硫酸及びエチル硫酸から選択される対イオンを表す。

上記 $R_8 \sim R_{11}$ の脂肪族基は、また特に例えば酸素、窒素、硫黄及びハロゲン等の複素原子を含むこともできる。

 $R_8 \sim R_{11}$ の脂肪族基は、例えば $C_1 - C_{30}$ アルキル又はアルケニル、 $C_1 - C_{30}$ アルコキシ、ポリオキシ($C_2 - C_6$)アルキレン、 $C_1 - C_{30}$ アルキルアミド、($C_{12} - C_{22}$)アルキルアミド($C_2 - C_6$)アルキル、($C_{12} - C_{22}$)アルキルアセテート、及び $C_1 - C_{30}$ ヒドロキシアルキル基から選択され; X^T はハライド、ホスフェート、アセテート、ラクテート、($C_1 - C_4$)アルキルサルフェート、及び($C_1 - C_4$)アルキルスルホネート又は($C_1 - C_4$)アルキルアリールスルホネートから選択されるアニオン性対イオンである。

10

20

30

40

上記式(A2)の四級アンモニウム塩の中で、好ましいものは、先ず第一にテトラアルキル アンモニウムクロリド、例えばアルキル基が約12~22個の炭素原子を含むジアルキルジメ チルアンモニウム又はアルキルトリメチルアンモニウムクロリド、特にベヘニルトリメチ ルアンモニウムクロリド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロリド、セチルトリメチ ルアンモニウムクロリド、ベンジルジメチルステアリルアンモニウムクロリド等、第二に ジステアロイルエチルヒドロキシエチルメチルアンモニウムメトサルフェート、ジパルミ トイルエチルヒドロキシエチルアンモニウムメトサルフェート又はジステアロイルエチル ヒドロキシエチルアンモニウムメトサルフェート等、最後にパルミチルアミドプロピルト リメチルアンモニウムクロリド又はバンダイク(Van Dyk)社からセラフィル(Ceraphyl) 70 なる名称の下に販売されているステアラミドプロピルジメチル(ミリスチルアセテート)ア ンモニウムクロリドであり:

(34)

・イミダゾリンの四級アンモニウム塩、例えば以下の式(A3)で表されるもの:

[0106]

【化20】

$$R_{13}$$
 $CH_2CH_2-N(R_{15})-CO-R_{12}$
 R_{14}

(A3)

[0107]

上記式(A3)において、 R_{12} は8~30個の炭素原子を含むアルケニル又はアルキル基、例え ばタローの脂肪酸誘導体を表し;

R₁₃は水素原子、C₁-C₄アルキル基又は8~30個の炭素原子を含むアルケニル基又はアル キル基を表し;

R₁₄はC₁-C₄アルキル基を表し;

R₁₅は水素原子又はC₁-C₄アルキル基を表し;

X⁻は、有機又は無機アニオン性対イオン、例えばハライド、アセテート、ホスフェート 、ラクテート、(C₁-C₄)アルキル硫酸、(C₁-C₄)アルキル-又は(C₁-C₄)アルキルアリール-スルホネートから選択される対イオンを表す。

好ましくは、R₁。及びR₁。は12~21個の炭素原子を含むアルケニル又はアルキル基の混合 物、例えばタロー脂肪酸から誘導されるものを表し、R₁₄はメチル基を表し、かつR₁₅は水 素原子を表す。このような製品は、例えばレボ(Rewo)社によりレボカット(Rewoquat™) ₩ 75なる名称の下に販売されている:

・四級ジアンモニウム又はトリアンモニウム塩、特に以下の式(A4)で示されるもの:

[0108]

【化21】

(A4)

[0109]

上記式(A4)において、R₁₆はおよそ16~30個の炭素原子を含むアルキル基を表し、該ア ルキル基は、場合によりヒドロキシル化されており、及び/又は1又はそれ以上の酸素原子 により中断されており;

10

20

30

40

 R_{17} は水素原子、1~4個の炭素原子を含むアルキル基又は基: $-(CH_2)_3-N^+(R_{16a})(R_{17a})(R_{18a})$, X-から選択され;

同一又は異なっていてもよい R_{16a} 、 R_{17a} 、 R_{18a} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 及び R_{21} は、水素原子及び $1\sim4$ 個の炭素原子を含むアルキル基から選択され;及び

同一又は異なっていてもよい X^- は、有機又は無機アニオン性対イオン、例えばハライド、アセテート、ホスフェート、ニトレート、 (C_1-C_4) アルキルサルフェート、 (C_1-C_4) アルキル-又は (C_1-C_4) アルキルアリール-スルホネート、特にメチル硫酸及びエチル硫酸から選択されるアニオン性対イオンを表す。

このような化合物は、例えばファインテックス(Finetex)社により提供されるフィンカット(Finquat) CT-P(クォーターニウム(Quaternium) 89)、及びファインテックス社により提供されるフィンカット(Finquat) CT(クォーターニウム(Quaternium) 75)であり;

・1又はそれ以上のエステル官能基を含む四級アンモニウム塩、例えば以下の式(A5)で表される四級アンモニウム塩:

[0110]

【化22】

$$\begin{array}{c} O \\ X^{-}/(C_{s}H_{2s})_{z}-R_{25} \\ \\ R_{24} \\ O - C_{r}H_{r2}(OH)_{r1} \\ \\ \\ \\ R_{22} \\ \end{array} \\ N^{+} \left[- C_{t}H_{t2}(OH)_{t1} - O - \right]_{X} \\ \\ R_{23} \\ \end{array}$$

(A5)

[0111]

上記式(A5)において、 R_{22} は C_1 - C_6 アルキル基及び C_1 - C_6 ヒドロキシアルキル基又はジヒドロキシアルキル基から選択され;

R₂₃は以下のものから選択され:

・以下の式で表される基:

[0112]

【化23】



30

10

20

[0113]

- ・飽和又は不飽和でかつ直鎖又は分岐したC₁-C₂₂炭化水素基;
- · 水素原子;

ここで、R₂₅は以下のものから選択される基:

・以下の式で表される基:

[0114]

【化24】



40

[0115]

- ・飽和又は不飽和でかつ直鎖又は分岐したC₁-C₆炭化水素基R₂₉;
- ·水素原子;

同一又は異なっていてもよい R_{24} 、 R_{26} 及び R_{28} は、直鎖又は分岐した、飽和又は不飽和の C_7 - C_{21} 炭化水素を基本とする基から選択され;

同一でも異なっていてもよいr、s及びtは2~6なる範囲の整数であり、

同一でも異なっていてもよいr1及びt1は、0又はt1に等しく、但しr2+r1=2r及びt1+t2=2tであり;

Yは1~10なる範囲の整数であり;

同一でも異なっていてもよいx及びzは0~10なる範囲の値を持つ整数であり;

X⁻は有機又は無機アニオン性対イオンであり;

但し、x + y + zは1~15なる範囲にあり、またxが0である場合には、 R_{23} は R_{27} を表し、またzが0である場合には、 R_{25} は R_{29} を表すことを条件とする。

上記アルキル基 R_{22} は、直鎖又は分岐鎖であり得、またより特定的には直鎖である。 好ましくは、 R_{22} はメチル、エチル、ヒドロキシエチル又はジヒドロキシプロピル基、 及びより特定的にはメチル又はエチル基を表す。

有利には、上記和:x+y+zは、1~10なる範囲にある。

[0116]

 R_{23} が R_{27} 炭化水素基である場合、これは、長鎖であって、かつ12~22個の炭素原子を持つことができ、あるいは短鎖であって、かつ1~3個の炭素原子を持つことができる。

 R_{25} が R_{29} 炭化水素を基本とする基である場合、これは1~3個の炭素原子を含むことが好ましい。

有利には、同一又は異なっている R_{24} 、 R_{26} 及び R_{28} は、飽和又は不飽和で、直鎖又は分岐した C_{11} - C_{21} 炭化水素基及びより特定的には飽和又は不飽和で、直鎖又は分岐した C_{11} - C_{21} アルキル及びアルケニル基から選択される。

好ましくは、同一又は異なっているx及びzは、0又は1なる値を持つ。

有利には、yは1に等しい。

好ましくは、同一でも異なっていてもよいr、s及びtは、2又は3に等しく、また更に一層特定的には、2に等しい。

上記アニオン性対イオン X^- は、好ましくはハライド、例えばクロリド、ブロミド又はアイオダイド; (C_1-C_4) アルキルサルフェート又は (C_1-C_4) アルキル-又は (C_1-C_4) アルキルアリール-スルホネートである。しかし、メタンスルホネート、ホスフェート、ニトレート、トシレート、有機酸由来のアニオン、例えばアセテート又はラクテート、あるいはエステル官能基を含むアンモニウムと相溶性のあらゆる他のアニオンを使用することも可能である。

[0117]

上記アニオン性対イオンX⁻は、より一層特定的にはクロリド、メチル硫酸又はエチル硫酸である。

より特定的には、本発明の上記組成物において、上記式(A5)で示されるアンモニウム塩を使用することができ、但し該式(A5)において、

- ・R₂₂はメチル基又はエチル基を表し;
- x及びyは1に等しく;
- ·zは0又は1に等しく;
- ・r、s及びtは、2に等しく;
- ・R₂₃は、以下に列挙する基から選択され:

以下の式で示される基:

[0118]

【化25】

R₂₆ C —

[0 1 1 9]

メチル、エチル又は C_{14} - C_{22} 炭化水素を基本とする基、水素原子、

・R₂₅は、以下に列挙する基から選択され:

以下の式で示される基:

[0120]

20

10

30

40

【化26】



[0121]

水素原子、

・同一でも異なっていてもよい R_{24} 、 R_{26} 及び R_{28} は、直鎖又は分岐した飽和又は不飽和の C_{13} - C_{17} 炭化水素を基本とする基及び好ましくは直鎖又は分岐した飽和又は不飽和の C_{13} - C_{17} アルキル及びアルケニル基から選択される。

有利には、上記炭化水素を基本とする基は、直鎖である。

上記式(A5)の化合物の中で、挙げることのできる例は、ジアシルオキシエチルジメチルアンモニウム、ジアシルオキシエチルヒドロキシエチルメチルアンモニウム、モノアシルオキシエチルジヒドロキシエチルメチルアンモニウム、トリアシルオキシエチルメチルアンモニウム又はモノアシルオキシエチルヒドロキシエチルジメチルアンモニウム、及びこれらの混合物の塩、とりわけクロリド又はメチル硫酸塩を含む。該アシル基は、好ましくは14~18個の炭素原子を含み、またより特定的には植物油、例えばパーム油及びヒマワリ油から得られる。該化合物が数個のアシル基を含む場合、後者は同一又は異なったものであり得る。

これらの生成物は、例えば場合によりオキシアルキレン化されているトリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、アルキルジエタノールアミン又はアルキルジイソプロパノールアミンを、脂肪酸又は植物又は動物起源の脂肪酸混合物で直接エステル化することにより、あるいはこれらメチルエステルのエステル交換反応により得られる。このエステル化は、アルキル化剤、例えばアルキルハライド、好ましくはメチル又はエチルハライド、ジアルキル硫酸、好ましくはジメチル又はジエチル硫酸、メチルメタンスルホン酸、メチルp・トルエンスルホネート、グリコールクロロヒドリン又はグリセロールクロロヒドリンによる四級化を伴う。

[0122]

このような化合物は、例えばヘンケル(Henkel)社によりデハイカート(Dehyquart $^{\mathsf{TM}}$)、ステパン(Stepan)社によりステパンカット(Stepanquat $^{\mathsf{TM}}$)、セカ(Ceca)社によりノキサミウム(Noxamium $^{\mathsf{TM}}$)又はレボウイトコ(Rewo-Witco)社によりレボカット(Rewoquat $^{\mathsf{TM}}$) WE 18なる名称の下に夫々販売されている。

本発明による上記組成物は、例えば四級アンモニウムモノエステル、ジエステル及びトリエステル塩の混合物を含むことができ、該混合物においては質量基準で大量のジエステル塩を含む。

また、特許US-A-4 874 554及びUS-A-4 137 180に記載されている、少なくとも一つのエステル官能基を含むアンモニウム塩を使用することもできる。

カオウ(KAO)社によりクォータミン(Quatarmin) BTC 131なる名称の下に市販されているベヘノイルヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリドを使用することも可能である

好ましくは、少なくとも一つのエステル官能基を含む上記アンモニウム塩は、2つのエステル官能基を含む。

本発明による組成物中に存在し得る上記カチオン性界面活性剤の中で、より特定的には、セチルトリメチルアンモニウム、ベヘニルトリメチルアンモニウム及びジパルミトイルエチルヒドロキシエチルメチルアンモニウム塩、及びこれらの混合物を選択することが好ましく、及びより特定的にはベヘニルトリメチルアンモニウムクロリド、セチルトリメチルアンモニウムクロリド及びジパルミトイルエチルヒドロキシエチルアンモニウムメトサルフェート、及びこれらの混合物を選択することが好ましい。

[0123]

上記工程a)において使用する上記両性又は双性イオン型界面活性剤は、好ましくは非・シリコーン系界面活性剤である。特に、これらは脂肪族二級又は三級アミン誘導体であり

10

20

30

40

得、そこで該脂肪族基は、8~22個の炭素原子を含み、また少なくとも一つの水-可溶化アニオン性基、例えばカルボキシレート、スルホネート、サルフェート、ホスフェート又はホスホネート基を含む直鎖又は分岐鎖であり、同様に (C_8-C_{20}) アルキルベタイン、スルホベタイン、 (C_8-C_{20}) アルキルアミド (C_6-C_8) アルキルベタイン又は (C_8-C_{20}) アルキルアミド (C_6-C_8) アルキルスレホベタイン、及びこれらの混合物を挙げることができる。

上記定義の如く、使用可能な、場合により四級化された二級又は三級脂肪族アミン誘導体の中では、同様に以下の各式(A6)及び(A7)の構造を持つ化合物を挙げることもできる: R_a -C(O)-NH-CH $_2$ -CH $_2$ -N $^+$ (R_b)(R_c)-CH $_2$ C(O)O $^-$, M $^+$, X $^-$ (A6)

式(A6)において、Raは、好ましくは加水分解されたコプラ油中に存在する、酸Ra-COOHを由来とするC10-C30アルキル又はアルケニル基、又はヘプチル、ノニル又はウンデシル基を表し;

Rbは - ヒドロキシエチル基を表し;及び

Rcはカルボキシメチル基を表し;

M+はアルカリ金属又はアルカリ土類金属、例えばナトリウムから誘導されるカチオン性対イオン、アンモニウムイオン又は有機アミンを由来とするイオンを表し;及び

[0124]

 X^- は、有機又は無機アニオン性対イオン、例えばハライド、アセテート、ホスフェート、ニトレート、 (C_1-C_4) アルキル硫酸、 (C_1-C_4) アルキル・又は (C_1-C_4) アルキルアリール・スルホネート、特にメチル硫酸及びエチル硫酸から選択される対イオンを表し、あるいはまた M^+ 及び X^- は存在せず、

 $R_a - C(0) - NH - CH_2 - CH_2 - N(B)(B')$ (A7)

該式(A7)において、Bは基:-CH。-CH。-O-X'を表し;

B'は基:-(CH2)zY'を表し、ここでz = 1又は2であり;

X' は基: -CH₂-C(0)OH、 -CH₂-C(0)OZ'、 -CH₂-CH₂-C(0)OH又はCH₂-CH₂-C(0)OZ'、又はハロゲン原子を表し;

Y'は基:-C(0)OH、-C(0)OZ'、-CH $_2$ -CH(OH)-SO $_3$ H又は基:-CH $_2$ -CH(OH)-SO $_3$ -Z'を表し; Z'はアルカリ金属又はアルカリ土類金属、例えばナトリウムから誘導されるカチオン性対イオン、アンモニウムイオン又は有機アミンを由来とするイオンを表し;

 R_a は、好ましくはコプラ油中に又は加水分解された亜麻仁油中に存在する、酸 R_a - C (0) OHから誘導される C_{10} - C_{30} アルキル又はアルケニル基、アルキル基、特に C_{17} 基及びそのイソ型、又は不飽和 C_{17} 基を表す。

上記式(A6)及び(A7)で示されるこれら化合物は、CTFA辞典,第5版,1993において、二ナトリウムココアンホジアセテート、二ナトリウムラウロアンホジアセテート、二ナトリウムカプリルアンホジアセテート、二ナトリウムココアンホジプロピオネート、二ナトリウムカプリルアンホジプロピオネート、二ナトリウムカプリルアンホジプロピオネート、ニナトリウムカプリルアンホジプロピオネート、ニナトリウムカプリルアンホジプロピオネート、ラウロアンホジプロピオン酸及びココアンホジプロピオン酸なる名称の下に分類されている。

[0125]

例として、ロディア(Rhodia)社により、ミラノールC2Mコンセントレート(Miranol™ C2 M Concentrate)なる商品名の下に販売されているココアンホジアセテートを挙げることができる。

同様に、以下の式(A'2)で示される化合物を使用することもできる:

Ra "-NH-CH(Y")-(CH₂)_n-C(0)-NH-(CH₂)_n -N(R(R_e)) (A'2)

該式において、Y "は-C(0)0H、-C(0)0Z "、-CH₂-CH(0H)-SO₃H又は基:-CH₂-CH(0H)-SO₃-Z "を表し;

Rd及びReは、相互に独立にC1-C4アルキル又はヒドロキシアルキル基を表し;

Z"はアルカリ金属又はアルカリ土類金属、例えばナトリウムから誘導されるカチオン性対イオン、アンモニウムイオン又は有機アミンを由来とするイオンを表し;

Ra"は、好ましくは加水分解された亜麻仁油中に又はコプラ油中に存在する、酸Ra,-C

20

10

30

40

(0)OHから誘導されるC10-C30アルキル又はアルケニル基を表す。

相互に独立に、n及びn'は1~3なる範囲の整数を表す。

上記式(A'2)で示される化合物の中では、上記CTFA辞典において、ナトリウムジエチルアミノプロピルココアスパルタミドなる名称の下に分類されており、またシメックス(Chimex)社によりシメキサン(Chimexane) HBなる名称の下に販売されている化合物を挙げることができる。

[0126]

上述の両性又は双性イオン型界面活性剤の中では、 (C_8-C_{20}) アルキルベタイン、例えばココベタイン、 (C_8-C_{20}) アルキルアミド (C_3-C_8) アルキルベタイン、例えばコカミドプロピルベタイン、式(B'2) の化合物、例えばジエチルアミノプロピルラウリルアミノサクシナメート(INCIA: + L) サンムジエチルアミノプロピルココアスパルタミド)、及びこれらの混合物を使用することが好ましい。

好ましくは、上記界面活性剤は、ノニオン性界面活性剤、両性又は双性イオン型界面活性剤及びカチオン性界面活性剤から選択することができ、これらはシリコーン系又は非・シリコーン系であり得る。

[0127]

工程b)及びc)

本発明によるケラチン繊維を処置するための化粧学的方法は、上記工程b)及びc)を含み、これら工程は、夫々これらのケラチン繊維に機械的な張力を印加し、また該ケラチン繊維と接触している蒸気状態にある少なくとも1種の溶媒の存在下で、かつマイクロ波暴露工程全体を通して、該ケラチン繊維の完全な乾燥をもたらすことなしに、50,000~250,000Pa及びより好ましくは75,000~150,000Paなる範囲、更に一層好ましくは大気圧の下で、機械的な張力下にある該繊維をマイクロ波に暴露する工程からなっている。

工程c)において完全な乾燥が起きた場合には、シェーピングは全く達成されない。

結果的に、とりわけ上記工程a)、b)及びc)が、この順序で実施される場合、ある量の該工程a)からの組成物又はある量の溶媒を再度適用することからなる工程を、該工程c)の直前に行うことができる(該ケラチン繊維を確実にが湿潤状態に維持するため)。

上記工程a)由来の組成物を適用するこのような工程を、再度上記工程c)に先立って実施する場合、該組成物は該工程a)中に適用されたものと同一の物質を含むことが理解される。即ち、

・該工程a)由来の組成物が、少なくとも1種の脂肪物質を含む場合には、少なくとも1種の脂肪物質を含み;

- ・該工程a)由来の組成物が、少なくとも1種の非シリコーンポリマーを含む場合には、少なくとも1種の非シリコーンポリマーを含み;また
- ・該工程a)由来の組成物が、少なくとも1種の界面活性剤を含む場合には、少なくとも1種の界面活性剤を含む。

[0128]

上記工程b)中に、上記マイクロ波輻射は既に存在していても、又は未だ存在しなくてもよく、またこれは蒸気状態にある溶媒の場合と同様である。換言すれば、該工程b)は、上記工程c)の前又はこれと同時である。

上記表現「毛髪に適用される機械的張力」とは、該毛髪の長さの少なくとも一部に対する、機械的な張力の印加を意味するものとして理解すべきである。

上記用語「マイクロ波」とは、500MHz~300GHzなる範囲内の周波数を持つ電磁輻射を意味するものとして理解すべきである。

上記工程c) において使用するマイクロ波の周波数は、好ましくは500MHz~300GHzなる範囲、例えば500MHz~10GHzなる範囲及び特に915MHz~2.45GHzなる範囲にある。

上記工程c) において使用するマイクロ波電力は、100~2,000W、好ましくは100~500Wなる範囲及びより特定的には180~450Wなる範囲内であり得る。

上記マイクロ波は、マイクロ波発生装置、例えばマグネトロン等の、固体(solid-state)発電機によって発生させることができる。

10

20

30

40

上記表現「毛髪を完全に乾燥させることなしに」とは、上記工程c)の後に、毛髪がしっとり感を持つことを意味する。従って、該毛髪は、該工程c)の前に、該毛髪と接触した状態で存在する上記液状配合物(溶媒)の質量の少なくとも1%、とりわけ少なくとも2%又は更には5%にも及ぶ量を維持することができ、これらの液状配合物は、処置前の毛髪の自然な水分に付加えられる。

[0129]

上記機械的な張力は、機械的な張力を適用するためのデバイスによって適用することができ、このデバイスは、例えば毛髪に、曲げ、牽引力、捩れ及び/又は圧縮力を誘発するように構成されていてもよい。機械的な張力を適用するためのこのデバイスは、1又はそれ以上の毛髪の束に同時に機械的な拘束を及ぼすことも可能である。

上記機械的張力印加デバイスは、例えばカールクリップであり得る。

上記蒸気形状にある溶媒は、上記マイクロ波の放出に先立って、上述の処置された毛髪と接触状態で存在する配合物を蒸発させることにより、専ら発生させられる。

上記の処置された毛髪は、上記マイクロ波の全作用期間を通して、完全に乾燥させるべきではない。換言すれば、該毛髪は、該暴露中常に該溶媒で含浸させておくべきである。 上記含浸を容易にするために、上記溶媒を予め吹付けることができる。

本発明による上記方法の工程c)は、場合により該方法の工程b)と共に、チャンバー内で行うことができ、更にこれら工程b)及びc)は、一つの同一のチャンバー内で行うことができる。該チャンバーは、マイクロ波シールドを構成し得る。

上記チャンバーは、本発明の方法を実施する際、とりわけその工程c)を実施する際に、 処置すべき毛髪及び機械的張力を適用するためのデバイスを含むことができる。

上記用語「毛髪を含む」とは、該毛髪全体又はその長さの一部を含むことを意味するものと理解すべきである。

上記チャンバーは、所定長さに渡って、例えば5cmに等しいか又はこれを超える長さの上記毛髪を覆うことができる。即ち、少なくとも5cmなる長さの毛髪を、このチャンバー内で処置し得る。

[0130]

上記チャンバーは、上記マイクロ波の放出中、上記処置された毛髪に対して固定された状態であり得、又は該毛髪に対して可動の状態であり得、例えば該処置すべき毛髪に沿って移動することができる。

上記マイクロ波は、適当な場合には、アンテナから放出することができる。

前に示した如く、上記チャンバーは、外部の媒体中に、蒸気状態にある溶媒が放出されないように、あるいは、例えば該溶媒の再循環により、そのほんの少量のみが放出されるように構成することができ、該再循環は、例えば該溶媒の凝縮後に、蒸気として又は液体として行われる。

上記チャンバーは、上記蒸気状態にある溶媒を吸収するように構成された物質を含むことができる。該チャンバーは、低温壁及び/又は蒸気の形状にある溶媒を吸い上げるためのループを含むことができ、ここで該壁上では、該溶媒が凝縮する。

かくして、本発明の方法は、その工程c)中及び/又はその終了後に、例えば蒸気及び/又は液体状態及び/又は物質上に吸収された状態にある溶媒を捕集するための工程を含むことができる。

上記チャンバーは、実質的にマイクロ波-漏出防止性であることが有利である。換言すれば、該チャンバーは、該放出されたマイクロ波を収容するように構成し得る。該工程c)は、従ってマイクロ波-漏出防止性のチャンバー内で行われる。

[0131]

上記チャンバーは、導電性材料でできた少なくとも一つの封止を含むことができ、これは、例えば弾性的に変形性のものであり、上記工程c)を実施する際に使用される上記マイクロ波の遮断を可能とし、一方で必要ならば該チャンバー内に毛髪を残すことを可能とする。該封止は、例えば導電性粒子で満たされたフォーム、導電性の剛毛から作製したブラシ又は金属性の歯を含有する櫛を含むことができる。

10

20

30

40

上記チャンバーがフード形状にある場合、該チャンバーは、電磁シールドを含むことができ、これを介して上記処置された毛髪の通り抜けが可能となる。このようなシールドは、ユーザーの毛髪を処置することを可能とし、一方でユーザーの頭を、放出されたマイクロ波から保護する。

上記電磁シールドは、例えば格子又は金属製格子によって作製し得る。

本発明の方法を実施するための処置デバイスは、例えばマイクロ波の上記チャンバーからの漏洩及び/又は該チャンバー内部における過度に高い温度に係る警告を該ユーザーに告げるための、可聴及び/又は可視性の警告システムを含むことができる。該処置デバイスは、該チャンバーが閉じられていない間の、及び/又は異常な動作があった場合、例えば温度が過度に高くなった場合、及び/又は溶媒が存在しない場合における、該マイクロ波の放出を阻止するための安全システムを含むことが有利である。

[0132]

上記処置デバイスは、毛髪を損傷し易い処置の持続期間に達しないように、上記マイクロ波の放出期間を制御するような構成とすることができる。

本発明の方法は、上記工程c)に先立って、上記チャンバーの閉鎖を検出する工程を含むことができる。例えば、該チャンバーを閉じた際に接触器を作動させる。

上記マイクロ波の放出は、上記チャンバーの閉鎖を検出するために、調整することができる。

本発明の方法は、また上記工程c)に先立って、処置しようとする毛髪の配置を検出する工程をも含むことができる。この検出工程は、例えば光学的センサ及び/又は機械的なフィーラーによって行うことができる。

本発明の方法は、例えば上記工程c)の実施中に、上記処置された毛髪が被る温度を測定する工程を含むことができる。この温度測定工程は、該毛髪との接触なしに、温度計により実施することができる。

上記チャンバーは、例えばこれがトングにより画成される場合、上記機械的な張力を適用するためのデバイスの全体又はその一部を含むことができる。

上記機械的な張力を適用するためのデバイスは、1又はそれ以上のカールクリップ又は他のローリングデバイスを含むことができ、後者は、例えば電気絶縁性でしかもマイクロ波の暴露に対して相溶性のジョー及び/又は1又はそれ以上の櫛である。

上記処置デバイスは、例えば毛髪にカールを施し、あるいは逆にこれを真直ぐに矯正するように働く、幾つかの異なる束縛力 - 適用デバイスの使用を可能とするように構成することができる。これらのデバイスは、そのユーザーによって交換可能であり得る。

[0133]

上記処置デバイスは、使用する上記束縛-適用デバイスを、適当な場合には、例えば電気的な接点又は1又はそれ以上のスイッチによって、自動的に認識するように配列することができる。

上記機械的な張力を適用するためのデバイスは、上記マイクロ波に暴露する際に、上記 処置された毛髪を平坦に設置するように構成することができる。

考察中の態様とは無関係に、上記工程b)において処置された毛髪は、1又はそれ以上の機械的な束縛に掛けることができる。この機械的な束縛は、曲げ、矯正、圧縮、捩り及び/又は牽引束縛から選択することができる。適用された該束縛は、毛髪にカールを施し、あるいは逆に真直ぐに矯正することを意図するものであり得る。適用された該束縛は、また毛髪にその長さの一部に渡りカールを施し、及び該毛髪の、その長さの他の部分に及ぶストレートへア化を意図することも可能である。

本発明の特定の態様によれば、上記工程b)は、上記ケラチン物質に、少なくとも一つの 捩り、牽引又は圧縮束縛を適用することにより行われる。

上記処置デバイスは、その同一のハンドヘルドピース内に、マイクロ波発生器及び上記機械的張力印加デバイスを含むことができる。該用語「ハンドヘルドピース(hand-held piece)」とは、ヘアトリートメント中にユーザーにより片手で操作される部品を表す。

上記処置デバイスがトングを含む場合、上記マイクロ波は、該トングのアームの一方の

10

30

20

40

みにより、あるいは該トングの全アームにより放出することができる。

[0134]

上記発生器から上記チャンバーに上記マイクロ波を搬送するために使用することのできる搬送手段として、導波管、例えば長さ10m未満、好ましくは長さ5m未満、径5cm未満及び好ましくは2cm未満の可撓性同軸ケーブル、及び電磁輻射を放出するための少なくとも一つのアンテナ及び電磁輻射を受信するための少なくとも一つのアンテナを含むアセンブリーを挙げることができる。

上記マイクロ波発生器及び/又は上記チャンバーは、上記工程c)において処置された毛髪を、該チャンバー内でのその空間的な分布を、例えば回転により変えることのできる、マイクロ波輻射に暴露するように構成することができる。有利には、回転するマイクロ波輻射は、該処置された毛髪をより均一に該輻射に暴露することを可能とし、結果として該輻射に対する局部的な過剰暴露の危険性を減じることを可能とする。

上記溶媒(1又は複数)は、例えば200 未満の沸点を持つ液体である。

上記溶媒は、例えば及び好ましくは上記工程a)由来の、少なくとも一つの脂肪物質を含有する組成物中に含まれている。

上記溶媒は、8に等しいか又はこれを超え、好ましくは10に等しいか又はこれを超え及び特に15に等しいか又はこれを超える、20 における誘電率を持つ、極性プロトン性液状媒体を含むことができ、また特にこれからなるものであり得る。

好ましい一態様によれば、使用する上記溶媒は、水を含む。より一層好ましくは、使用 する該溶媒は水である。

[0135]

もう一つの好ましい態様によれば、この溶媒はプロパノール又はイソプロパノールである。

更に別の好ましい一態様によれば、上記溶媒は水とプロパノール又はイソプロパノール との混合物からなる。

一態様において、蒸気状態にある上記溶媒は、上記マイクロ波によって、液体状態にある上記溶媒を直接加熱することにより発生させることができる。

蒸気状態にある上記溶媒は、上記工程c)中に、上記毛髪の領域及び/又はこれとの接触状態において、80~200 なる範囲及び好ましくは100~150 なる範囲、例えば120~150 なる範囲の温度を持つことができる。

上記工程c)中に上記処置された毛髪が被る圧力は、大気圧に近いものであり、また50,000~250,000Paの範囲及びより一層好ましくは75,000~150,000Paなる範囲であり得る。

該毛髪は、上記工程c)の一部又はその全てにおいて、ある物質製の少なくとも一つの壁によって画成される容積内に存在でき、該物質は、上記マイクロ波が該壁を透過することを可能とし、また該マイクロ波の放出前に、該処置された毛髪と接触した状態で存在する上記配合物の蒸発を制限する。

[0136]

有利なことに、このような物質の使用は、本発明に従う処置中の上記毛髪の乾燥を制限することを可能とする。

上記物質は、セロファンを含むことができ、また特にこれからなるものであり得、及び/又は低多孔率を持つことができる。一変形において、該物質は多孔質であり得、また特にメッシュであり得る。

考察中の態様とは無関係に、上記工程c)の継続期間は、1秒~60分、好ましくは1秒~30分、より一層好ましくは30秒~20分、及びより特定的には3~15分の範囲であり得る。

考察中の態様とは無関係に、上記工程c)は、例えば0~10回及び好ましくは0~5回に渡り繰り返すことができる。

[0137]

本発明は、添付図面を参照しつつ、本発明の非限定的な実際の実施例に係る以下の詳細な説明を読むことにより、より一層よく理解することができる。ここで、

図1はハンドヘルドピース3を含む処置デバイス100を示し、該ハンドヘルドピースは処

20

10

30

40

置すべき毛髪を受け取り、ホース2を介して、マイクロ波発生器を含むベースステーション1に接続されているチャンバーを含む。

上記ホース2は導波管を含むことができる。

図2は、図1の細部を示す。

導波管2によってハンドヘルドピース3に搬送されるマイクロ波70は、処置すべき毛髪上に存在する液状溶媒の加熱及び該溶媒を蒸気状態にある溶媒形状に変えることを可能とする。この態様において、機械的張力を適用するためのデバイス及び毛髪の束(図示せず)は、ハンドヘルドピース3内にあり、また該毛髪は該マイクロ波及び蒸気状態にある溶媒80両者に暴露されている。温度検出器150を、処置された毛髪束の温度測定のために存在させることができ、またマイクロプロセッサーシステム等の制御システムは、検出温度が予め決められた閾値以上となった場合に、該マイクロ波の放出を中断又は修正することを可能とする。

図3は、一態様を示すものであり、該態様において、上記処置チャンバーは、ハンドへルドピース3全体又はその一部を構成するトングを閉じることにより形成される。該トングは、開放された場合に、1束又はそれ以上の処置すべき毛髪を、そのアーム間に導入することを可能とする。各アームは、例えば該チャンバーの半分を画成する。

上記マイクロ波は、上記トングのアームの一方のみにより、あるいはその両者により放出することができる。

[0138]

センサ(図示せず)は、上記トングが閉じられており、また該マイクロ波の放出がこのクロージャーの検出に対して条件付けし得るという事実を、該処置デバイスに知らせることができる。

上記毛髪に適用される上記機械的張力は、該毛髪を真直ぐに矯正するような牽引力であってもよい。

先の例全てにおいて、上記マイクロ波を搬送するための手段は、図4に示すように、発振アンテナ10及び受信アンテナ15を含むことができる。

図5は、更にハンドヘルドピース3の処置チャンバー内に存在する毛髪の束Mを示す。該チャンバーは、マイクロ波-漏出防止性であり、またそのために、例えば導電性フォームシール200を含み、該フォームシールは、該毛髪が該チャンバーを出た際には、該マイクロ波輻射を反射する。

一変形において、マイクロ波発生器1は、例えば上記チャンバー及び/又は機械的張力を 適用するためのデバイス内に存在し得る。

図8は一態様を示すものであり、該態様において毛髪の束Mは、ある材料製の壁300によって境界が定められた容積内に存在し、該材料は、マイクロ波70が該壁を透過することを可能とし、また発生した蒸気80を収容している。

蒸気80の内容物は、上記処置中に毛髪Mの湿潤を可能とすることが有利である。

上記材料は、セロファンフィルムを含み、また特にこれからなっている。一変形において、該材料は多孔質であり得、また特にメッシュであってもよい。

[0139]

工程d)及びe)

本発明の方法は、また少なくとも一つの追加の予備処理工程d)及び/又は一つの追加の後処理工程e)をも含むことができ、これらの工程は、上記ケラチン物質に対して、酸化染色、直接染色、漂白、1種又はそれ以上の還元剤、例えばチオール還元剤、又は1種又はそれ以上のアルカリ金属又はアルカリ土類金属水酸化物に基くパーマネントリシェーピング、ケアトリートメント、マスク及び/又はシャンプーから選択される少なくとも一つの標準的な処置を行うことからなっている。

有利には、上記工程a)由来の組成物が、少なくとも1種の脂肪物質を含む組成物である場合には、上記追加の工程d)に際して適用される該組成物は、脂肪物質を含まない。

有利には、上記工程a)由来の組成物が、少なくとも1種の脂肪物質を含む組成物である場合には、上記追加の工程e)に際して適用される該組成物は、脂肪物質を含まない。

10

20

30

40

有利には、上記工程a)由来の組成物が、少なくとも1種の非シリコーンポリマーを含む組成物である場合、上記追加の工程d)に際して適用される該組成物は、非シリコーンポリマーを含まない。

有利には、上記工程a)由来の組成物が、少なくとも1種の非シリコーンポリマーを含む 組成物である場合、上記追加の工程e)に際して適用される該組成物は、非シリコーンポリ マーを含まない。

有利には、上記工程a)由来の組成物が、少なくとも1種の界面活性剤を含む組成物である場合、上記追加の工程d)に際して適用される該組成物は、界面活性剤を含まない。

有利には、上記工程a)由来の組成物が、少なくとも1種の界面活性剤を含む組成物である場合、上記追加の工程e)に際して適用される該組成物は、界面活性剤を含まない。

[0140]

上記工程d)は、上記工程a)、工程b)及び工程c)に先立って行われる。

上記工程e)は、上記工程a)、工程b)及び工程c)の後に行われる。

上記追加の予備処理工程d)及び追加の後処理工程e)を実施する場合、これら工程は同一でも異なっていてもよく、また好ましくは異なっている。

本発明の好ましい態様によれば、上記追加の工程は、予備処理工程d)である。

上記追加の工程が、1種又はそれ以上の還元剤に基くパーマネントリシェーピングを含む工程である場合には、該工程は、1種又はそれ以上の酸化剤を含む少なくとも一つの定着組成物を毛髪に適用することを含む工程を伴っていてもよい。

有利には、上記追加の工程d)中に適用される上記組成物は、12を超えるpHにおいてアルカリ金属又はアルカリ土類金属水酸化物を含まず、あるいは上記ジスルフィド結合を開裂するための還元剤を含まない。

有利には、上記追加の工程e)中に適用される上記組成物は、12を超えるpHにおいてアルカリ金属又はアルカリ土類金属水酸化物を含まず、あるいは上記ジスルフィド結合を開裂するための還元剤を含まない。

上記工程d)の継続期間は、例えば所定のシェーピング性能特性及び毛髪の性質に従って 変えることができる。

[0141]

上記工程a)において使用する組成物及び上記追加の工程d)及びe)において使用する随意の組成物は、毛髪が上記チャンバー内に存在する間に、例えば適当な適用システムによってを適用することができる。該適用システムは、例えばパッド、櫛、1又はそれ以上の計量分配オリフィス又はスプレーノズルを含み、これらは該チャンバー内、あるいはその外側、例えば該チャンバーを出てゆく又はこれに入ってくる毛髪の経路上に配列されている

上記工程d)において使用する組成物は、マイクロ波輻射の作用下に置くことができる。

上記処置デバイスはセンサを含むことができ、該センサは毛髪の一特徴、例えば色彩、機械的強度、表面状態又は湿度に対して高い感受性を持ち、また該処置デバイスは、このようにして検出された特徴、例えばマイクロ波エネルギー、溶媒温度、該処置の継続期間及び/又は使用された機械的な束縛の関数として、該処置の少なくとも一つのパラメータを制御することを可能とする。

[0142]

もう一つの局面によれば、本発明は、上で定義した如き方法を実施するためのヘアトリートメントデバイスに係り、該デバイスは、以下のものを含む:

- ・毛髪に機械的張力を適用するためのデバイス;
- ・マイクロ波発生器;
- ・脂肪物質、シリコーン系ポリマー及び界面活性剤から選択される少なくとも1種の物質を含む、少なくとも1種の組成物。

上記方法に関連して述べられた諸特徴の全てが、上記処置デバイスに当てはまる。

従って、上記処置デバイスは、例えばマイクロ波に対するシールドを構成する処置チャンバーを定義付けることができる。

10

20

30

40

本発明の方法において使用する上記組成物全ては、夫々独立に、濃縮された又は濃縮されていないローション、クリーム、ゲル又はムースの形状であり得る。

【実施例】

[0143]

以下の実施例は、本発明の非限定的な実例として与えられる。

実施例

実施例1:少なくとも1種の脂肪物質を含有する組成物を用いた、毛髪を永続的にカーリン グする方法

1gの、長さ20cmで湿潤状態にある自然なストレートへアの束を、以下のようにして処置した:

上記束をシャンプー洗浄し、手作業で乾燥させ、また次に、少なくとも1種の脂肪物質を含有する本発明の水性組成物を、2:1なる最小浴比で、該束に沿って均一に適用する。 この束を、次にカールクリップに巻上げかつこれに固定させる。

次いで、上記の束を、制限された又は制限されていない媒体(例えば、セロファン)内に配置し、次に家庭用電子レンジデバイス(サムスンコンビ(Samsung Combi) CE 137nem; 2.45 GHz)を通してマイクロ波を放出することにより、300Wなる電力で15分間処理する。

上記処理の終了時点において、場合に応じて濯ぎ又はシャンプー洗浄を行う。 以下の表は適用された上記水性組成物を示す。

[0144]

【表1】

量(質量%)(市販 成分 製品はそのまま) セテアリルアルコール(エコグリーンオレオケミカルズ(Ecogreen 0 leochemicals)からのエコロール(Ecorol) 68/50 P) セチルエステル(クロダ(Croda)からのクロダモル(Crodamo!) MS-PA - (MH)) ベヘントリモニウムクロリド(エボニクゴールドシュミット(Evonik Goldschmidt)からのバリソフト(Varisoft) BT 85 (フレーク)) アモジメチコン(Amodimethicone)(及び)トリデセス(Trideceth)-6 (及び)セトリモニウム塩化物(ダウコーニング(Dow Corning)社から 1.5 のキシアメータMEM-8299エマルション(Xiameter MEM-8299 Emulsio n)) 水 適量 100

[0145]

この方法は、上記毛髪束(初期にはストレートヘア)のシェーピングを可能とし、得られる該束は、永続的にカールされており、また該束の容積における増加も観測される。 結果を図6に報告する。

実施例2:少なくとも1種の脂肪物質を含有する組成物を用いた、毛髪を永続的にカーリン グするための方法

長さ20cmの湿潤状態にある自然なストレートへアの東1gを、実施例1と同様な方法で処理した。但し、ここで適用する水性組成物は以下の表に詳述されているものである。

[0146]

20

10

30

【表2】

成分-INCI名	量(質量%)(市販
,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	製品はそのまま)
蜜蝋(コスターケーネン(Koster Keunen)からのホワイトビーズワッ	1. 5
クス(White beeswax) GR B 889)	1.0
鉱油(及び)マイクロワックス(及び)パラフィン(エグロン(Aiglon)	
からのワセリンブランシェコデックス(Vaseline Blanche Codex) 2	6. 5
36)	
鉱油(ソンヌボルン(Sonneborn)からのブランドール(Blandol))	16
セテアリルアルコール[エコグリーンオレオケミカルズ(Ecogreen O	2
leochemicals)からのエコロール(Ecorol) 68/50 P]	2
ダウケミカル(Dow Chemical)からのポリエチレングリコール(Propy	-
lene glycol) USP/EP	5
水	適量 100

10

[0147]

この方法は、上記束のシェーピングを可能とし、得られる該束は永続的にカールされた 状態にあり、また該束の容積における増加も観測される。

結果を図7に報告する。

20

実施例3:少なくとも1種の非シリコーンポリマーを含有する組成物を用いた、毛髪を永続的にカーリングする方法

長さ20cmの湿潤状態にある自然なストレートへアの東1gを、以下の方法で処理した。 上記束をシャンプー洗浄し、また手作業で乾燥させ、次に少なくとも1種の非シリコーンポリマーを含有する本発明の水性組成物を、2:1なる最小浴比で、該束に沿って均一に適用する。

上記束を、次にカールクリップに巻上げかつこれに固定させる。

次いで、上記束を、制限された媒体 (例えば、セロファン) 内に配置し、次に家庭用電子レンジデバイス (サムスンコンビ (Samsung Combi) CE 137nem; 2.45GHz) を通してマイクロ波を放出することにより、450Wなる電力で5分間処理する。

30

上記処理の終了後、場合に応じて濯ぎ又はシャンプー洗浄を行う。

以下の表は適用された上記水性組成物を示す。

[0148]

【表3】

成分	量(質量%)(市販 品はそのまま)	
変性馬鈴薯澱粉(アクゾノーベル(Akzo Nobel)からのストラクチャーソラナス(Structure Solanace))	0.3	
カルボマー(Carbomer)(ラブリゾル(Lubrizol)からのカルボポールウルトレッツ10ポリマー(Carbopol Ultrez 10 Polymer))	0. 45	
ヒドロキシプロピルグアー(ロディア(Rhodia)からのジャガー(Jagu ar) HP 105)	0. 25	10
ポリクォータニウム(Polyquaternium)-4(アクゾノーベルからのセルカット(Celquat) LOR)	0. 3	
ベヘントリモニウムクロリド(エボニックゴールドシュミット(Evonik Goldschmidt)からのバリソフト(Varisoft) BT 85 (フレーク))	0. 5	
セチルアルコール(及び)ベヘントリモニウムメトサルフェート(及び)クォータニウム(Quaternium)-33(クロダ(Croda)からのキューチセンシャルベヘニル(Cutissential Behenyl) 18MEA-PA-(MH))	0. 1	
ポリエチレングリコール(ダウケミカル(Dow Chemical)からのポリエチレングリコール(Propylene glycol) USP/EP)	2. 5	
2-オレアミド-1,3-オクタデカンジオール(チメックス(Chimex)からのメクサニル(Mexanyl) GZ)	0. 01	20
クォータニウム(Quaternium)-87(エボニックゴールドシュミットからのバリソフト(Varisoft) W 575 PG N)	0. 05	
シクロペンタシロキサン(及び)ジメチコノール(dimethiconol)(ダウコーニング(Dow Corning)からのキシアメータPMX-1501フルード(Xiameter PMX-1501 Fluid))	6	
PEG/PPG-17/18ジメチコーン(Dimethicone)	0. 5	
アモジメチコーン(Amodimethicone)(及び)トリデセス(Trideceth)-6(及び)セトリモニウムクロリド	0. 25	
トリエタノールアミン	0.6	
水	適量 100	30

[0149]

この方法は、上記毛髪束(初期にはストレートヘア)のシェーピングを可能とし、得られる該束は、永続的にカールされており、また該束の容積における増加も観測される。 結果を図9に報告する。

<u>実施例4:少なくとも1種の非シリコーンポリマーを含有する組成物を用いた、毛髪を永続</u>的にカーリングするための方法

長さ20cmの湿潤状態にある自然なストレートへアの束1gを、以下の表において詳しく述べる水性組成物を用いて、実施例1と同様な方法で処理した。

[0150]

【表4】

成分	量(質量%)(市販品はそのまま)	
メチルイソチアゾリノン(ローム&ハース(Rohm & Haas)(ダウケミカル(Dow Chemical))からのネオロン950プリザーバティブ(Neolone 950 Preservative))	0.1	
カプリリルグリコール(Dr. Straetmansからのデルモソフトオクチオール(Dermosoft Octiol))	0. 4	
アクリレート/ $C10-30$ アルキルアクリレートクロスポリマー(ラブリゾルからのペムレン $TR-1$ ポリマー(Pemulen $TR-1$ Polymer))	1. 4	
VP/VAコポリマー(バスフ(BASF)からのラビスコル(Luviskol) VA 64W)	10	
VP/ジメチルアミノエチルメタクリレートコポリマー(ISP(アシュランド(Ashland))からのコポリマー(Gopolymer) 845-0)	12	
PEG-40水添ヒマシ油(コグニス(Cognis)(バスフ(BASF))からのユーマルジン(Eumulgin) HRE 40)	1	
ナイアシンアミド(ロンザ(Lonza)からのナイアシンアミド(Niacina mide) USP)	0. 1	
パンテノール(Panthenol)(ダイイチファインケミカル(Daiichi Fin e Chemical)からのデクスパンテノール(Dexpanthenol))	0.1	
ж	適量 100	

[0151]

この方法は、上記毛髪束のシェーピングを可能とし、得られる該束は、永続的にカール されており、また該束の容積における増加も観測される。

結果を図10に報告する。

<u>実施例5:少なくとも1種の非シリコーンポリマーを含有する組成物を用いた、毛髪を永続的にカーリングするための方法</u>

長さ20cmの湿潤状態にある自然なストレートへアの束1gを、以下の表において詳しく述べる水性組成物を用いて、実施例1と同様な方法で処理した。

[0152]

10

20

【表5】

成分	量 (質量%) (市販 品はそのまま)	
エタノールアミン(バスフからのモノエタノールアミンケア(Monoetha nolamine Care))	0. 47	
オレス(0 eth)-30(コグニス(バスフ)からのユーマルジン(Eumulgin) 0 30)	4. 5	
ラウレス(Laureth)-12(エボニックゴールドシュミットからのレボパル(Rewopal) 12)	6. 3	
デセス(Deceth)-5(コグニス(バスフ)からのユーマルジン(Eumulgin) BL 589)	4 . 5	10
デセス(Deceth)-3(コグニス(バスフ)からのユーマルジン(Eumulgin) BL 309)	17. 2	
オレイルアルコール (コグニス (パスフ) からのHDオセノール (Ocenol) 80/85V)	1. 8	
トリデセス(Trideceth)-2カルボキサミドMEA(カオウ(KAO)からのアミデット(Amidet) A15/LAO 55)	4	
ヘキサジメトリンクロリド(Hexadimethrine chloride)(チメックス(Chimex)からのメキソメール(Mexomere) P0)	3	
ポリクォータニウム(Polyquaternium)-22(ナルコ(Nalco)(ラブリゾル)からのメルカット280ポリマー(Merquat 280 Polymer))	3	20
グリセロール(エメリーオレオケミカルズ(Emery Oleochemicals)からのグリセリン(Glycerin) 99.8% PF)	3	
アンモニウムチオラクテート(ブルーノボック(Bruno Bock)からのア ンモニウムチオラクテート58%(50% ATL))	0.8	
水	適量 100	

[0153]

この方法は、上記束のシェーピングを可能とし、得られる該束は永続的にカールされた 状態にあり、また該束の容積における増加も観測される。

結果を図11に報告する。

実施例6:少なくとも1種の界面活性剤を含有する組成物を用いた、毛髪を永続的にカーリングする方法

を含有する本発明の水性組成物を、2:1なる最小浴比で、該束に沿って均一に適用する。 上記束を、次にカールクリップに巻上げかつこれに固定させる。

次いで、上記束を、制限された媒体(例えば、セロファンフィルム)内に配置し、次に家庭用電子レンジデバイス(サムスンコンビ(Samsung Combi) CE 137nem; 2.5GHz)を通してマイクロ波を放出することにより、450Wなる電力で5分間処理する。

上記処理の終了時点において、場合に応じて濯ぎ又はシャンプー洗浄を行う。 以下の表は適用された上記水性組成物を示す。

[0154]

30

【表6】

成分	量(質量%) (市販品はそのまま)
デセス(Deceth)-3(コグニス(バスフ)からのユーマルジン(Eumulg in) BL 309)	22
デセス(Deceth)-5(コグニス(バスフ)からのユーマルジン(Eumulg in) BL 589)	19. 5
コカミドM1PA(及び)イソプロパノールアミン(エボニックゴールドシュミットからのレボミド(Rewomid) V 3203)	7. 2
プロピレングリコールUSP/EP(ダウケミカル(Dow Chemical)から)	15
ロディア(Rhodia)からのヘキシレングリコール	1
30%水性溶液としてのヒドロキシェチルオレイルジモニウムクロ リド	3. 33
バスフからのピロ亜硫酸ナトリウム	0. 455
ツェンツツォヤンバイオエンジニアリング(Zhengzou Tuoyang Bioengineering)からのエリソルビン酸	0.31
水	適量 100

[0155]

20

10

この方法は、上記毛髪束(初期には真直ぐである)のシェーピングを可能とし、得られる該束は、永続的にカールされており、また該束の容積における増加も観測される。

結果を図12に報告する。

<u>実施例7:少なくとも1種の界面活性剤を含有する組成物を用いた、毛髪を永続的にカーリ</u>ングするための方法

長さ20cmの湿潤状態にある自然なストレートへアの束1gを、ここにおいて適用した水性組成物が、以下の表において詳しく述べられているものである点を除き、実施例1と同様な方法で処理した。

[0156]

【表7】

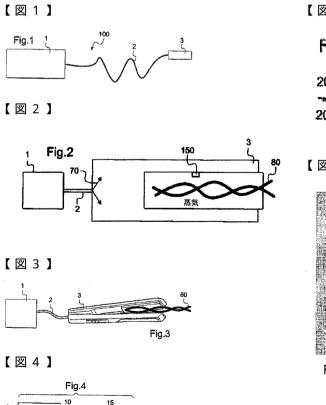
30

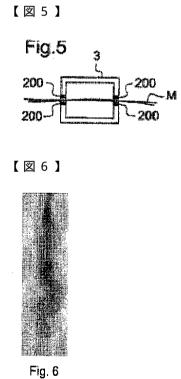
成分	量(質量%)(市販 品はそのまま)
変性馬鈴薯澱粉(アクゾノーベルからのストラクチャーソラナス(Structure Solanace))	0. 3
カルボマー(ラブリゾルからのカルボポールウルトレッツ10ポリマー(Carbopol Ultrez 10 Polymer))	0. 38
ヒドロキシプロピルグアー(ロディア(Rhodia)からのジャガー(Jaguar)HP 105)	0. 25
ポリクォータニウム(Polyquaternium)-4(ストラール&ピッシュ(Strahl & Pitsch)からのセレシンワックス(Ceresin Wax) SP 254P)	0. 3
ベヘントリモニウムクロリド(エボニックゴールドシュミットからのパリソフト(Varisoft) BT 85 (フレーク))	0. 5
プロピレングリコールUSP/EP(ダウケミカルから)	2. 5
シクロペンタシロキサン(及び)ジメチコノール(ダウコーニングからのキシアメータPMX-1501フルード(Xiameter PMX-1501 Fluid))	10.6
PEG/PPG-17/18ジメチコーン(Dimethicone)(ダウコーニングからの キシアメータOFX-5220フルード(Xiameter OFX-5220 Fluid))	0. 5
水	適量 100

[0157]

この方法は、上記束のシェーピングを可能とし、得られる該束は永続的にカールされた状態にあり、また該束の容積における増加も観測される。

結果を図13に報告する。





【図7】



Fig. 7

300



【図8】

【図9】



Fig. 9

【図10】

Fig.8



Fig. 10

【図11】



Fig. 11

【図12】

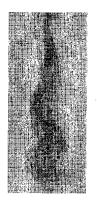


Fig. 12

【図13】



Fig. 13

フロントページの続き

(51) Int .CI .			FΙ	
A 6 1 K	8/40	(2006.01)	A 6 1 K	8/40
A 6 1 K	8/98	(2006.01)	A 6 1 K	8/98
A 6 1 K	8/97	(2017.01)	A 6 1 K	8/97
A 6 1 K	8/36	(2006.01)	A 6 1 K	8/36
A 6 1 K	8/92	(2006.01)	A 6 1 K	8/92
A 6 1 K	8/891	(2006.01)	A 6 1 K	8/891
A 6 1 Q	5/04	(2006.01)	A 6 1 Q	5/04

(31)優先権主張番号 1255310

(32)優先日 平成24年6月7日(2012.6.7)

(33)優先権主張国 フランス(FR)(31)優先権主張番号 61/701,648

(32)優先日 平成24年9月15日(2012.9.15)

(33)優先権主張国 米国(US) (31)優先権主張番号 61/701,649

(32)優先日 平成24年9月15日(2012.9.15)

(33)優先権主張国 米国(US) (31)優先権主張番号 61/701,650

(32)優先日 平成24年9月15日(2012.9.15)

(33)優先権主張国 米国(US)

前置審査

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100111796

弁理士 服部 博信

(72)発明者 ヴィク ギャバン

フランス エフ・45400 スモワ ルート ド サン ジャン ド ブレイ 1210

(72)発明者 チェイジー マリース

フランス エフ・95190 グッサンヴィル リュー デュ ドクトール シャルコー 10

(72)発明者 ヌッツォ ステファニア

フランス エフ・75014 パリ リュー ボニエ 3

審査官 向井 佑

(56)参考文献 国際公開第2011/141882(WO,A1)

国際公開第2011/074135(WO,A1)

国際公開第2011/074143(WO,A1)

特開2006-231043(JP,A)

特開昭56-100710(JP,A)

米国特許出願公開第2007/0020215(US,A1)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

A 6 1 K 8 / 0 0 - 8 / 9 9

A61Q 1/00-90/00