(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2006-37109
(P2006-37109A)
(43)公開日　平成18年2月9日(2006.2.9)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08F 220/18	(2006.01)	C08F 220/18		4C076
A61K 8/30	(2006.01)	A61K 7/00	C	4C083
A61K 8/67	(2006.01)	A61K 7/00	H	4J100
A61K 8/72	(2006.01)	A61K 7/00	J	
A61K 8/96	(2006.01)	A61K 7/00	K	

審査請求 有　請求項の数 51　ＯＬ　外国語出願　（全 109 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2005-219528 (P2005-219528)
(22)出願日　平成17年7月28日 (2005.7.28)
(31)優先権主張番号　0408373
(32)優先日　平成16年7月29日 (2004.7.29)
(33)優先権主張国　フランス(FR)

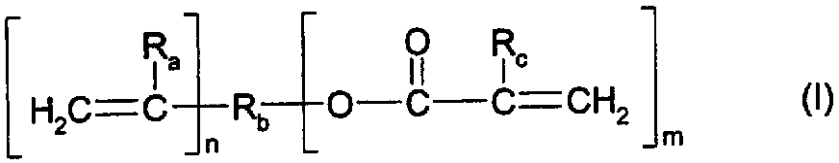
(71)出願人　391023932
ロレアル
フランス国パリ，リュ　ロワイヤル　１４
(74)代理人　100064908
弁理士　志賀　正武
(74)代理人　100089037
弁理士　渡邊　隆
(74)代理人　100108453
弁理士　村山　靖彦
(74)代理人　100110364
弁理士　実広　信哉
(72)発明者　ベルトラント・リオン
フランス・７５０１２・パリ・リュ・ドゥ・フェカンプ・１０／１２

最終頁に続く

(54)【発明の名称】選択のモノマーを含む高級分枝状コポリマー、それを含む組成物、および化粧方法

(57)【要約】
【課題】　本発明の目的は、所望の化粧品特性を提供することを同時に可能にしながら、処方物内での分離の問題を回避する新規で特殊な高級分枝状コポリマーを提供することによって従来技術の欠点を克服することである。さらに、これらのポリマーは、親油性媒体の化粧組成物中で処方するのが容易である。
【解決手段】　本発明は、それぞれが少なくとも1個の分枝点を含む少なくとも2種のポリマー分枝を含む高級分枝状コポリマーに関するものであり、該コポリマーの1つの分枝が、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、およびアクリル酸2-エチルヘキシルからなる群から選択される少なくとも1種の第一の選択のモノマーを含み、該コポリマーの第二の分枝が、前記第一のモノマーと同一または異なり前記群から選択される第二の選択のモノマーを含む高級分枝状コポリマーに関する。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも2種、特に3種のポリマー分枝を含み、該分枝のそれぞれが、互いに異なりかつ独立である少なくとも1個の少なくとも3官能性の分岐点を含有する高級分枝状コポリマーであって、第一の分枝が、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチルおよびアクリル酸2-エチルヘキシルからなる群から選択される少なくとも1種の第一の選択のモノマーを含み、かつ少なくとも1種の第二の分枝が、前記第一のモノマーと同一または異なり、かつ前記の群から選択される少なくとも1種の第二の選択のモノマーを含むことを特徴とする高級分枝状コポリマー。
【請求項２】
前記分枝が少なくとも2個の重合可能な官能基を含む多官能性化合物によって互いに連結されている、請求項1に記載のコポリマー。
【請求項３】
前記多官能性化合物が、下記式(I)
【化１】



(I)

[式中、
R_aおよびR_cは、水素、または1～22個の炭素原子、特に1～3個の炭素原子を有する直鎖または分枝のアルキル基から互いに独立に選択され、好ましくはR_aが水素原子でよく、好ましくはR_cがメチル基でよく、
R_bは、1～22個の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝の二価アルキレン基、または3～6個の炭素原子を有する二価シクロアルキレン基、または6～18個の炭素原子を有する二価のアリーレン基、または7～24個の炭素原子を有する二価のアルカリーレン基であり、好ましくは、R_bはメチレン基であり、
mおよびnは、互いに独立に1、2、3または4であり、和m+nは2以上、好ましくはm=n=1である]に相当する、請求項2に記載のコポリマー。
【請求項４】
前記多官能性化合物が(メタ)アクリル酸アリル、より好ましくはメタクリル酸アリルである、請求項3に記載のコポリマー。
【請求項５】
各分枝が、ホモポリマー型の、あるいはランダム、交互、ブロック、またはグラジエントコポリマー型のポリマー連鎖の形態である、請求項1から4の一項に記載のコポリマー。
【請求項６】
各分枝が、直鎖のランダムコポリマーまたはホモポリマーの形態である、請求項1から5の一項に記載のコポリマー。
【請求項７】
前記第一の分枝が、該分枝の重量に対して80重量%～100重量%、好ましくは100重量%の、前記群から選択される1種または複数の選択のモノマーを含むホモポリマーまたはランダムコポリマーの形態であり、かつ/または前記第二の分枝が、該分枝の重量に対して80重量%～100重量%、好ましくは100重量%の、前記群から選択される1種または複数の選択のモノマーを含むホモポリマーまたはランダムコポリマーの形態である、請求項1から6の一項に記載のコポリマー。
【請求項８】
最終コポリマーにおける前記群から選択されるモノマーの総量が、該最終コポリマー中に存在するモノマーの総重量に対して、50重量%～100重量%、特に60重量%～98重量%、さらには70重量%～97重量%、より好ましくは80重量%～96重量%、優先的には90重量%～95重

量％である、請求項1から7の一項に記載のコポリマー。
【請求項９】
パーセントを最終コポリマー中に存在するモノマーの総重量に対して表示して、第一の分枝中に存在する25重量％～75重量％、例えば30重量％～70重量％の前記群から選択される第一の選択のモノマー、および、同一の分枝または他の分枝中に存在できる、25重量％～75重量％、特に30重量％～70重量％の前記群から選択される第二の選択のモノマーを含む、請求項1から8の一項に記載のコポリマー。
【請求項１０】
パーセントを最終コポリマー中に存在するモノマーの総重量に対して表示して、最終コポリマーの重量に対して、1重量％～40重量％、特に5重量％～30重量％、さらには10重量％～25重量％の前記群から選択される第三のモノマーを場合によっては含んでもよい、請求項1から9の一項に記載のコポリマー。
【請求項１１】
同一分枝または異なる分枝中に次のモノマーの組合せ、すなわち
アクリル酸イソボルニルとメタクリル酸イソボルニル、
アクリル酸イソボルニルとアクリル酸イソブチル、
アクリル酸イソボルニルとメタクリル酸イソブチル、
アクリル酸イソボルニルとアクリル酸2-エチルヘキシル、
メタクリル酸イソボルニルとアクリル酸イソブチル、
メタクリル酸イソボルニルとメタクリル酸イソブチル、
メタクリル酸イソボルニルとアクリル酸2-エチルヘキシル、
アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニルとアクリル酸2-エチルヘキシル、
アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニルとアクリル酸イソブチル、
アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソブチルとアクリル酸2-エチルヘキシル、
アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソブチルとアクリル酸イソブチル、および
メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソブチルとアクリル酸イソブチル
を含む、請求項1から10の一項に記載のコポリマー。
【請求項１２】
第一の分枝中にアクリル酸イソボルニル、第二の分枝中にアクリル酸イソブチル、
第一の分枝中にアクリル酸イソボルニル、第二の分枝中にアクリル酸2-エチルヘキシル、
第一の分枝中にメタクリル酸イソボルニル、第二の分枝中にアクリル酸イソブチル、
第一の分枝中にメタクリル酸イソボルニル、第二の分枝中にアクリル酸2-エチルヘキシル、
第一の分枝中にアクリル酸イソボルニルおよびメタクリル酸イソボルニル、第二の分枝中にアクリル酸イソブチル、
第一の分枝中にアクリル酸イソボルニルおよびメタクリル酸イソボルニル、第二の分枝中にアクリル酸2-エチルヘキシル、
第一の分枝中にアクリル酸イソボルニルおよびメタクリル酸イソブチル、第二の分枝中にアクリル酸イソブチル、
第一の分枝中にアクリル酸イソボルニルおよびメタクリル酸イソブチル、第二の分枝中にアクリル酸2-エチルヘキシル、
第一の分枝中にメタクリル酸イソボルニルおよびメタクリル酸イソブチル、第二の分枝中にアクリル酸イソブチル、または
第一の分枝中にメタクリル酸イソボルニルおよびメタクリル酸イソブチル、第二の分枝中にアクリル酸2-エチルヘキシル
を含む、請求項1から11の一項に記載のコポリマー。
【請求項１３】
最終コポリマー中に存在するモノマーの総重量に対して0重量％～50重量％、特に2重量％～40重量％、さらには3重量％～30重量％、より好ましくは4重量％～20重量％、優先的には5重

量%～10重量%の量で存在できる少なくとも1種の追加のモノマーをさらに含む、請求項1から12の一項に記載のコポリマー。

【請求項１４】

前記の追加のモノマーが、以下のモノマー、さらにはそれらの塩、すなわち

(i)式CH_2=CHCOORまたはCH_2=C(CH_3)COORの(メタ)アクリレート、

[式中、Rは、

O、N、SおよびPから選択される1個または複数の挿入ヘテロ原子が場合によっては存在し、かつ/または、-OH、ハロゲン原子(Cl、Br、IおよびF)、基-NR4R5(R4およびR5は同一または異なり水素またはC1～C6の直鎖もしくは分枝のアルキル基またはフェニル基を表す)、および/または5～30個のオキシアルキレン単位の繰り返しからなるポリオキシアルキレン基、特にポリオキシエチレンおよび/またはポリオキシプロピレンから選択される1個または複数の置換基で場合によっては置換されていることが可能な、1～30個の炭素原子を含む直鎖または分枝のアルキル基、

シクロアルキル基がその鎖中にO、N、Sおよび/またはPから選択される1個または複数のヘテロ原子を含むことが可能であり、かつ/または、-OHおよびハロゲン原子(Cl、Br、IおよびF)から選択される1個または複数の置換基で場合によっては置換されていることことが可能なC3～C12シクロアルキル基、

C4～C20アリール基、またはC5～C30アラルキル基(C1～C8アルキル基を有する)

を表し、

特に、Rは、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ヘキシル、エチルヘキシル、オクチル、ラウリル、イソオクチル、イソデシル、ドデシル、シクロヘキシル、t-ブチルシクロヘキシル、ステアリル、2-エチルパーフルオロヘキシル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシブチル、2-ヒドロキシプロピル、メトキシエチル、エトキシエチル、メトキシプロピル、イソボルニル、フェニル、2-フェニルエチル、t-ブチルベンジル、ベンジル、フルフリルメチルまたはテトラヒドロフルフリルメチル基、メトキシ-ポリオキシエチレン(またはPOE-メチル)基、POE-ベヘニルまたはトリフルオロエチル基、またはジメチルアミノエチル、ジエチルアミノエチルまたはジメチルアミノプロピル基であってよい]、

(ii)式CH_2=CHCONR4R5またはCH_2=C(CH_3)CONR4R5の(メタ)アクリルアミド

[式中、R4およびR5は、同一または異なり、水素原子、または

a)O、N、SおよびPから選択される1個または複数の挿入ヘテロ原子が場合によっては存在し、さらに、ヒドロキシル基、ハロゲン原子(Cl、Br、IおよびF)、および基Si(R4R5)(R4およびR5は同一または異なりC1～C6アルキル基またはフェニル基を表す)から選択される1個または複数の置換基で場合によっては置換されていることが可能な1～18個の炭素原子を含む直鎖または分枝のアルキル基、

特に、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ヘキシル、イソヘキシル、シクロヘキシル、エチルヘキシル、オクチル、イソオクチル、デシル、イソデシル、シクロデシル、ドデシル、シクロドデシル、イソノニル、ラウリル、t-ブチルシクロヘキシルまたはステアリル基、2-エチルパーフルオロヘキシル基、または2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシブチルおよび2-ヒドロキシプロピルなどのC1～4ヒドロキシアルキル基、またはメトキシエチル、エトキシエチルおよびメトキシプロピルなどのC1～4アルコキシ-C1～4アルキル基、

b)イソボルニル基などのC3～C12シクロアルキル基、またはフルフリルメチルまたはテトラヒドロフルフリルメチルなどのヘテロシクロアルキル基(炭素原子が1～4個のアルキルを有する)、

c)フェニル基などのC4～C20アリール基、または

d)2-フェニルエチル、t-ブチルベンジルまたはベンジルなどのC5～C30アラルキル基(C1～C8アルキル基を有する)を表す]、

(iii)例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、スチレンスルホン酸、ビニル安息香酸、ビニルホスホン酸またはア

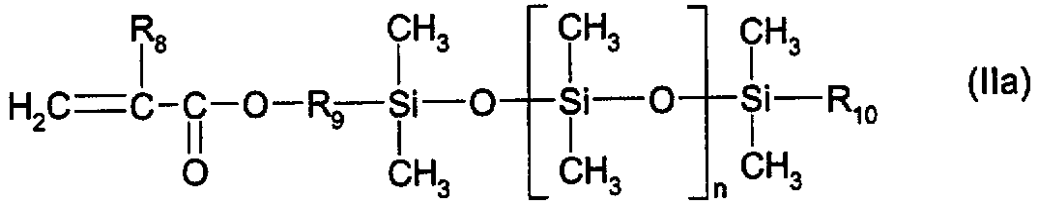
クリルアミドプロパンスルホン酸など、少なくとも1個のカルボン酸、ホスホン酸もしくはスルホン酸または無水物官能基を含むエチレン性不飽和モノマー、ならびにその塩、
(iv)式R6O-CH=CH_2のビニルエーテル、または式R6-COO-CH=CH_2のビニルエステル
[式中、R6は、1～22個の炭素原子を含む直鎖もしくは分枝のアルキル基、または3～6個の炭素原子を含む環状アルキル基、および/または、例えばベンゼン、アントラセンもしくはナフタレン型の芳香族基を表す]、
(v)式CH_2=CH-R9、CH_2=CH-CH_2-R9またはCH_2=C(CH_3)=CH_2-R9のビニル化合物
[式中、R9は、ヒドロキシル、ハロゲン(Clもしくは F)またはNH_2基、または基OR10 (R10はフェニル基もしくはC1～C12アルキルを表し、そのモノマーはビニルもしくはアリルエーテルである)、アセトアミド基(N$HCOCH_3$)、基OCOR11 (R11は直鎖もしくは分枝である炭素が2～12個のアルキル基を表し、そのモノマーはビニルもしくはアリルエステルである)、あるいは
O、N、SおよびPから選択される1個または複数の挿入ヘテロ原子が場合によっては存在し、さらに、ヒドロキシル基、ハロゲン原子(Cl、Br、IおよびF)および基Si(R4R5)(R4およびR5は同一または異なりC1～C6アルキル基またはフェニル基を表す)から選択される1個または複数の置換基で場合によっては置換されていることが可能な1～18個の炭素を有する直鎖もしくは分枝のアルキル基、
イソボルニルまたはシクロヘキサンなどのC3～C12シクロアルキル基、
フェニルなどのC3～C20アリール基、
2-フェニルエチルまたはベンジルなどのC4～C30アラルキル基(C1～C8アルキル基を有する)、
O、NおよびSから選択される1個または複数のヘテロ原子を含み、その環が芳香族または非芳香族である4-～12-員環複素環基、および
フルフリルメチルもしくはテトラヒドロフルフリルメチルなどの複素環アルキル基(炭素が1～4個のアルキルを有する)から選択される基である]、
(vi)特にメチルスチレン、クロロスチレンまたはクロロメチルスチレンなど、スチレンおよびその誘導体、
(vii)メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシロキサンおよびメタクリロイルオキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シランなど、1個または複数のケイ素原子を含むエチレン性不飽和モノマー、
およびそれらの塩、およびそれらの混合物
から単独または組合せで選択される、請求項13に記載のコポリマー。

【請求項１５】
前記追加のモノマーが、(メタ)アクリル酸のメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル、シクロヘキシル、メトキシエチル、エトキシエチル、トリフルオロエチル、ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノエチル、2-ヒドロキシプロピルおよび2-ヒドロキシエチルエステル、アクリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリルアミド、メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロイルオキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、およびそれらの塩、およびそれらの混合物から選択される、請求項13および14のいずれかに記載のコポリマー。

【請求項１６】
前記追加のモノマーが、少なくとも1個の重合可能な末端基、特にビニルまたは(メタ)アクリレート基を有する炭素またはシリコーンのマクロモノマーから選択される、請求項13から15の一項に記載のコポリマー。

【請求項１７】
前記追加のマクロモノマーが、次のマクロモノマーおよびそれらの塩、すなわち
(i)ビニルまたは(メタ)アクリレート基から選択される重合可能な末端基を有する直鎖または分枝のC8～C22アルキル(メタ)アクリレートホモポリマーおよびコポリマー[モノ(メタ)アクリレート末端基を有するポリ(2-エチルヘキシルアクリレート)マクロモノマー、およびモノ(メタ)アクリレート末端基を有するポリ(ステアリルアクリレート)またはポリ

(ステアリルメタクリレート)マクロモノマーを挙げることができる]、
(ii)エチレン性不飽和末端基を有するポリオレフィン、特に(メタ)アクリレート末端基を有するポリオレフィン、および特に、マクロモノマーが(メタ)アクリレート末端基を有することを条件として、次のマクロモノマー、すなわち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ーマクロモノマー、ポリイソブチレンマクロモノマー、ポリブタジエンマクロモノマー、ポリイソプレンマクロモノマー、およびポリ(エチレン/ブチレン)-ポリイソプレンマクロモノマー、
(iii)モノ(メタ)アクリレートを有するポリジメチルシロキサン、特に次式(IIa)
【化２】



[式中、
R_8は、水素原子またはメチル基、好ましくはメチル基を意味し、
R_9は、1～10個の炭素原子を有し、1個または2個のエーテル結合-O-を場合によっては含む直鎖または分枝の、好ましくは直鎖の二価炭化水素基、好ましくはエチレン、プロピレンまたはブチレンを意味し、
R_{10}は、1～10個の炭素原子、特に2～8個の炭素原子を有する直鎖または分枝のアルキル基、好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチルまたはペンチルを意味し、
nは、1～300の範囲の、好ましくは3～200の範囲の、優先的には5～100の範囲の整数を意味する]のポリジメチルシロキサン、
から単独または混合物で選択される、請求項16に記載のコポリマー。
【請求項１８】
少なくとも1種の「高Tg」の分枝またはポリマー連鎖、すなわち20℃以上、特に20℃から150℃まで、詳細には30℃～120℃、より詳細には40℃～100℃のTgを有する分枝または連鎖を含む、請求項1から17の一項に記載のコポリマー。
【請求項１９】
前記高Tg分枝が、該ポリマーの総重量に対して50重量%以上、特に55重量%～95重量%、優先的には60重量%～90重量%の量で存在する、請求項18に記載のコポリマー。
【請求項２０】
少なくとも1種の「低Tg」の分枝またはポリマー連鎖、すなわち厳密に20℃未満の、換言すれば-150℃～19℃、詳細には-100℃～0℃、より詳細には-80℃～-5℃、さらには-70℃～-10℃のTgを有する分枝または連鎖を含む、請求項1から19の一項に記載のコポリマー。
【請求項２１】
前記低Tg分枝が、該ポリマーの総重量に対して50重量%未満、特に5重量%～45重量%、優先的には10重量%～40重量%の量で存在する、請求項20に記載のコポリマー。
【請求項２２】
前記高Tg分枝が、該分枝の総重量に対して30重量%～100重量%、特に40重量%～95重量%、より好ましくは50重量%～90重量%の比率で存在する高Tgモノマーを含む、請求項18および19のいずれかに記載のコポリマー。
【請求項２３】
前記低Tg分枝が、該分枝の総重量に対して30重量%～100重量%、特に40重量%～95重量%、より好ましくは50重量%～90重量%の比率で存在する低Tgモノマーを含む、請求項20および21のいずれかに記載のコポリマー。
【請求項２４】

前記第一の分枝が「高Tg」であり、第二の分枝の少なくとも1種が「低Tg」である、請求項18から23の一項に記載のコポリマー。

【請求項２５】

少なくとも1種の「高Tg」モノマー、すなわち20℃以上、特に20℃～150℃、より詳細には30℃～120℃、さらには有利には40℃～100℃のTgを有するモノマー、またはこのようなモノマーの混合物を含む、請求項1から24の一項に記載のコポリマー。

【請求項２６】

前記「高Tg」モノマーが、該コポリマー中に存在するモノマーの総重量に対して40重量%～100重量%、特に50重量%～80重量%、より好ましくは55重量%～70重量%の比率で存在する、請求項25に記載のコポリマー。

【請求項２７】

少なくとも1種の「低Tg」モノマー、すなわち厳密に20℃未満の、特に-150℃～19℃、より詳細には-100℃～0℃、さらには有利には-80℃～-5℃、さらには-70℃～-10℃のTgを有するモノマー、またはこのようなモノマーの混合物を含む、請求項1から26の一項に記載のコポリマー。

【請求項２８】

前記「低Tg」モノマーが、該コポリマー中に存在するモノマーの総重量に対して0重量%～60重量%、特に20重量%～50重量%、より好ましくは30重量%～45重量%の比率で存在する、請求項27に記載のコポリマー。

【請求項２９】

コポリマー中に存在するモノマーの総重量に対して40重量%～100重量%、特に50重量%～80重量%、より好ましくは55重量%～70重量%の比率で存在できる少なくとも1種の親油性モノマーを含む、請求項1から28の一項に記載のコポリマー。

【請求項３０】

コポリマー中に存在するモノマーの総重量に対して0重量%～60重量%、特に20重量%～50重量%、より好ましくは30重量%～45重量%の比率で存在できる少なくとも1種の親水性モノマーを含む、請求項1から29の一項に記載のコポリマー。

【請求項３１】

前記第一の分枝が親油性であり、かつより好ましくは第一の分枝および第二の分枝の双方のすべてが親油性である、請求項1から30の一項に記載のコポリマー。

【請求項３２】

2,000g/モル～1,500,000g/モル、特に5,500g/モル～1,000,000g/モル、より好ましくは6,000g/モル～900,000g/モルの数平均分子質量を有する、請求項1から31の一項に記載のコポリマー。

【請求項３３】

イソドデカン中に25℃、1気圧において少なくとも3重量%の濃度で、好ましくは少なくとも5重量%、さらには少なくとも10重量%の濃度で溶解できる、請求項1から32の一項に記載のコポリマー。

【請求項３４】

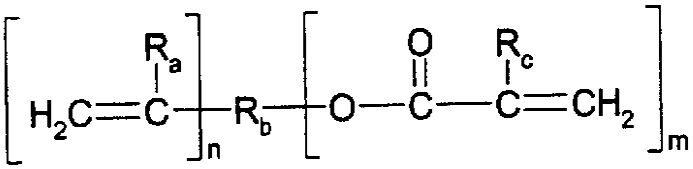
少なくとも2個の重合可能な官能基を含む少なくとも1種の多官能性化合物、および前記請求項で規定した、選択のモノマーおよび/または追加のモノマーから選択されるいくつかの想定したモノマーの存在下でのフリーラジカル重合を含む第一段階、

前記請求項で規定した選択のモノマーおよび/または追加のモノマーから選択される想定したモノマーの、場合によっては多官能性化合物の存在下でのフリーラジカル重合を含む第二段階、を含む工程によって得られるコポリマー。

【請求項３５】

前記多官能性化合物が次式(I)

【化３】



(I)

[式中、
R_aおよびR_cは、水素、または1～22個の炭素原子、特に1～3個の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝のアルキル基から互いに独立に選択され、好ましくはR_aが水素原子でよく、好ましくはR_cがメチル基でよく、
R_bは、1～22個の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝の二価アルキレン基、または3～6個の炭素原子を有する二価シクロアルキレン基、または6～18個の炭素原子を有する二価アリーレン基、または7～24個の炭素原子を有する二価アルカリーレン基であり、好ましくはR_bがメチレン基であり、
mおよびnは互いに独立に1、2、3または4であり、和m+nは2以上で、好ましくはm=n=1である]に相当する請求項34に記載のコポリマー。

【請求項３６】
前記多官能性化合物が、(メタ)アクリル酸アリル、より好ましくはメタクリル酸アリルである、請求項35に記載のコポリマー。

【請求項３７】
前記多官能性化合物が、最終コポリマーの総重量に対して、化合物の0.05重量%～15重量%、より有利には0.1重量%～10重量%、優先的には0.5重量%～5重量%の量で使用される、請求項34から36の一項に記載のコポリマー。

【請求項３８】
生理学上許容できる媒体、特に化粧または皮膚科学上許容できる媒体中に請求項1～37のいずれか一項により規定した少なくとも1種の高級分枝状コポリマーを含む、化粧組成物または医薬組成物、特に局所皮膚科学組成物。

【請求項３９】
前記コポリマーが、組成物の総重量に対して0.1重量%～95重量%、好ましくは0.5重量%～90重量%、特に1重量%～80重量%、さらには5重量%～70重量%の量で存在する、請求項38に記載の組成物。

【請求項４０】
少なくとも1種の脂肪相を含み、該脂肪相が、油、溶剤、好ましくは親油性溶剤、および、ワックス、ペースト状脂肪性物質、ガムなどの外界温度で固体である脂肪性物質、およびそれらの混合物から選択される少なくとも1種の成分を含む、請求項38および39のいずれかに記載の組成物。

【請求項４１】
Hansen溶解度空間による20$(MPa)^{1/2}$以下、好ましくは18$(MPa)^{1/2}$以下、より好ましくは17$(MPa)^{1/2}$以下の全溶解度パラメータを有するオイルおよび/または溶剤から選択される少なくとも1種の成分を含む、請求項40に記載の組成物。

【請求項４２】
Hansen溶解度空間による20$(MPa)^{1/2}$以下の全溶解度パラメータを有する前記のオイルおよび/または溶剤が、天然もしくは合成の、場合によっては分枝の炭素、炭化水素およびフルオロオイルから単独もしくは混合物で選択できる揮発性もしくは非揮発性のオイル類;6個を超える炭素原子、特に6～30個の炭素原子を有するエーテルおよびエステル類;6個を超える炭素原子、特に6～30個の炭素原子を有するケトン類;および6～30個の炭素原子を有し、その炭化水素鎖が置換基を含まない脂肪族脂肪性モノアルコールから選択される、請求項41に記載の組成物。

【請求項４３】
前記のオイルおよび/または溶剤が、流動パラフィン(またはワセリン)、スクアレン、

水素化ポリイソブチレン(Parleam油)、パーヒドロスクアレン、ミンク油、マカダミア油、タートル油、大豆油、スウィートアーモンド油、カロフィルム油、パーム油、グレープシード油、ゴマ油、コーン油、アララ(arara)油、菜種油、ヒマワリ油、綿実油、アプリコット油、ヒマシ油、アボカド油、ホホバ油、オリーブ油または穀物胚芽油、またはkarite(シア)バターなど、植物、鉱物、動物または合成起源の非揮発性炭素油、特に炭化水素油類;ラノリン酸、オレイン酸、ラウリン酸およびステアリン酸のエステルなど、6を超える炭素原子、特に6～30個の炭素原子を有する直鎖、分枝または環状のエステル類;長鎖のアルコールまたは酸(すなわち6～20個の炭素原子をもつもの)から誘導されるエステル、特に、式中Rが7～19個の炭素原子を含む高級脂肪酸の残基を表し、R'が3～20個の炭素原子を含む炭化水素鎖を表す式RCOOR'のエステル、特に、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ラウリン酸ヘキシル、アジピン酸ジイソプロピル、イソノナン酸イソノニル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、ラウリン酸2-ヘキシルデシル、パルミチン酸2-オクチルデシル、ミリスチン酸または乳酸2-オクチルドデシル、コハク酸ジ(2-エチルヘキシル)、リンゴ酸ジイソステアリル、トリイソステアリン酸グリセロールまたはトリイソステアリン酸ジグリセロールなどのC12～C36エステル類;高級脂肪酸、特に、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸またはイソステアリン酸などのC14～C22酸類;高級脂肪族アルコール、特に、セタノール、オレイルアルコール、リノレイルアルコール、リノレニルアルコール、イソステアリルアルコールまたはオクチルドデカノール、およびそれらの混合物、デカノール、ドデカノール、オクタデカノールなどのC16～C22アルコール類;それらの混合物;デカノール、ドデカノール、オクタデカノノール;ヘプタン酸またはオクタン酸のトリグリセリド、カプリル酸/カプリン酸のトリグリセリドなど、炭素原子が4～10個の脂肪酸の液状トリグリセリド類;流動パラフィンおよびその誘導体、ワセリン、ポリデセン、Parleamなどの水素化ポリイソブテンなど、鉱物または合成起源の直鎖または分枝の炭化水素類;合成のエステルおよびエーテル、特に、例えばパーセリン油、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、ステアリン酸2-オクチルドデシル、エルカ酸2-オクチルドデシル、イソステアリン酸イソステアリルなどの脂肪酸のエステルおよびエーテル類;乳酸イソステアリル、ヒドロキシステアリン酸オクチル、ヒドロキシステアリン酸オクチルドデシル、リンゴ酸ジイソステアリル、クエン酸トリイソセチル、および脂肪族アルコールのヘプタン酸エステル、オクタン酸エステルおよびデカン酸エステルなどのヒドロキシエステル類;ジオクタン酸プロピレングリコール、ジヘプタン酸ネオペンチルグリコール、ジイソノナン酸ジエチレングリコールなどのポリオールエステル類;およびペンタエリスリトールのエステル類;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および2-ウンデシルペンタデカノールなど、12～26個の炭素原子を有する脂肪性アルコール類;メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノンおよびアセトンなど、外界温度で液体であるケトン類;プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、およびジプロピレングリコールモノn-ブチルエーテルなど、外界温度で液体であるプロピレングリコールエーテル類;酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸プロピル、酢酸n-ブチル、および酢酸イソペンチルなどの短鎖(全部で3～8個の炭素原子を有する)エステル類;ジエチルエーテル、ジメチルエーテルまたはジクロロジエチルエーテルなど、外界温度で液体であるエーテル類;デカン、ヘプタン、ドデカン、イソドデカン、イソヘキサデカンおよびシクロヘキサンなど、外界温度で液体であるアルカン類;トルエンおよびキシレンなど、外界温度で液体である環状芳香族化合物類;ベンズアルデヒドおよびアセトアルデヒド、およびそれらの混合物など、外界温度で液体であるアルデヒド類;揮発性非シリコーン油、特にイソドデカン、イソデカンなどのC8～C16イソパラフィン類から選択される、請求項42に記載の組成物。

【請求項４４】

外界温度で液体である揮発性または非揮発性アルカン、より詳細にはデカン、ヘプタン、ドデカン、イソドデカン、イソヘキサドデカン、シクロヘキサン、イソデカン、および

それらの混合物から選択される少なくとも1種のオイルおよび/または溶剤を含む、請求項38から43の一項に記載の組成物。

【請求項４５】

組成物の総重量に対して少なくとも0.01重量%から95重量%、好ましくは0.1重量%～90重量%、より好ましくは10重量%～85重量%、さらに有利には30重量%～80重量%の少なくとも1種のオイルおよび/または溶剤を含む、請求項38から44の一項に記載の組成物。

【請求項４６】

水または水と親水性有機溶剤の混合物を含む親水性媒体、ワックス、ガム、着色料、フィラー、ポリマー特に皮膜形成ポリマー、ビタミン、増粘剤、ゲル化剤、痕跡成分、軟化剤、金属イオン封止剤、香料、アルカリ化または酸性化剤、防腐剤、日焼け止め、界面活性剤、抗酸化剤、脱毛防止剤、抗フケ剤、噴射剤、セラミド、またはそれらの混合物から選択される成分をさらに含む、請求項38から45の一項に記載の組成物。

【請求項４７】

懸濁液、分散液、溶液特に有機溶液、ゲル、乳液特に水中油(O/W)もしくは油中水(W/O)乳液または多相(W/O/Wもしくはポリオール/O/Wもしくは O/W/O)乳液の形態の、あるいはクリーム、ペースト、ムース、特にイオン性もしくはノニオン性脂質の小胞分散液、2相もしくは多相ローション、スプレー、粉末、ペースト特にフレキシブルペースト、あるいは無水型たとえば無水ペーストの形態での、請求項38から46の一項に記載の組成物。

【請求項４８】

メイクアップ組成物、特にファンデーション、ブラッシャー、アイシャドーなどの肌色製品;口紅またはリップケア製品などのリップ製品;コンシーラー製品;ブラッシャー、マスカラまたはアイライナー;まゆ毛メイクアップ製品、リップペンシルまたはアイペンシル;ネイルワニスまたはネイルケア製品などのネイル用製品;ボディメイクアップ製品;ヘアーメイクアップ製品(髪用マスカラまたはラッカー)の形態の、あるいは、顔、首、手または身体の皮膚を保護またはケアするための組成物、特に皮膚につやを与えることを可能にする抗シワ組成物または抗疲労組成物、または保湿もしくはトリートメント組成物;または抗日光もしくは人工日焼け組成物;または特に髪のヘアスタイルもしくは形状を保つためのヘア組成物の形態での、請求項38から47の一項に記載の組成物。

【請求項４９】

メイクアップ組成物、特にファンデーションまたは口紅の形態での、請求項48に記載の組成物。

【請求項５０】

ケラチン物質、特に身体または顔の皮膚、唇、爪、髪および/またはまつ毛をメイクアップまたはケアする化粧方法であって、該物質に請求項38から49のいずれか一項に記載の化粧用組成物を塗布することを含む化粧方法。

【請求項５１】

顔の皮膚および/または唇をメイクアップする化粧法であって、該物質に請求項49に記載の化粧用ファンデーション組成物または口紅組成物を塗布することを含む化粧方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、新規な高級分枝状コポリマー、および該コポリマーを含む組成物、特に化粧または皮膚科学的組成物、詳細には局所用の皮膚科学的組成物に関する。また、本発明は、これらコポリマーの、ケラチン物質、より詳細には身体または顔の皮膚、および唇のメイクアップおよび/またはケアの分野における使用に関する。

【背景技術】

【０００２】

美容学の分野では、皮膚、唇、毛髪、まつ毛または爪などの問題とするケラチン物質上に、沈積物、特に粘着性または皮膜を形成する沈着物を形成できる組成物を入手することを目標とすることが多い。

【０００３】
特に、これらの組成物は、色彩(メイクアップまたは染毛組成物)、艶または艶消し(皮膚のメイクアップまたはケア組成物)、形状などの物理的特性(髪用組成物、特に整髪組成物)、およびケアまたは保護的特性(ケア組成物、例えば保湿またはUV-防護組成物)を提供することができる。
【０００４】
一般に、目標は、その化粧沈着物が、時間に関する良好な持続性および滞留力、さらには物質に対する良好な粘着性をもつべきことである。特に、この沈着物が、摩擦などの機械的攻撃および他の物体との接触による色移りに抵抗し、さらには水、汗、涙、雨、皮脂、および油類に耐え得ることが望ましい。このことは、特にメイクアップの分野、詳細には長期の色堅牢性および艶滞留力、ならびに色移り抵抗性が望まれる口紅の分野、色が堅牢で、メイクアップ当初の艶消しが皮脂および汗の分泌にもかかわらずできる限り長持ちし、また色移り抵抗性が求められるファンデーション、アイシャドーおよびパウダーの分野でそうである。さらに、メイクアップ組成物は、付いている状態が心地よく、質感があまりにも粘着性であってはならない。
【０００５】
相互に矛盾することの多いこれらの特性のすべてを1つの組成物内で調和させるために、化学的性質を大きく異にし、それぞれが所望の性質の1つを備えた2種以上のポリマーのブレンド物を採用することが可能である。しかしながら、異なる化学的性質を有し、必ずしも互に相溶とは限らないポリマーのブレンド物を使用すると、組成物中で分離の問題が生じる。
【０００６】
ランダムポリマー、例えばモノマーの統計的混合による通常のフリーラジカル重合によって得られる通常のアクリルポリマーを使用しても、これらの問題点を十分に解決できない。なぜなら、従来技術で周知のランダムポリマーは、ポリマー鎖の組成に関して分散性を示し、このことが、さらに処方物内でのポリマーの分離につながるからである。
【０００７】
毛髪美容学での使用のために提案されている高級分枝状ポリマーも知られており、出願WO01/96429では、これらの高級分枝状ポリマーが、引き続き第二のアクリルモノマーの存在下に重合させることのできる懸垂したアリル単位を含むポリマーを得るために、第一のアクリルモノマー、および異なる反応性を有する2つの重合可能な官能基を有する分枝用モノマーから調製される。
【０００８】
しかし、この文献に記載されているポリマーは水性媒体に可溶であり、詳細には油性媒体または溶剤など、美容学で一般的に採用される親油性媒体中で処方することは困難である。しかし、口紅およびファンデーションなど、ある種の化粧用メイクアップ組成物は脂肪相を含むのが極めて一般的である。
【特許文献１】WO01/96429
【特許文献２】EP815848
【特許文献３】WO97/35541
【特許文献４】EP895467
【特許文献５】EP96459
【特許文献６】US5,625,005
【特許文献７】WO97/18247
【特許文献８】WO-A-99/03894
【非特許文献１】Polymer Handbook,3rd ed.1989,John Wiley
【非特許文献２】「Chimie et physico-chimie des polymeres」, M.Fontanille,Y.Gnanou (publ.Dunod) 2002,page 368
【非特許文献３】Macromolecules 2002,35,pp.1146-48, Jho JY and Yoo SH
【非特許文献４】Polym.Prepr.1996,37(2),413-14

【非特許文献５】Matyjaszewski,「Progress in polymer science」, 26(3),337-77,2001、Annex2.2
【非特許文献６】Chem,review 2001,101/12,3737
【非特許文献７】Mueller,「Macromolecules」34/18,62026-13,2001
【非特許文献８】JACS,117,page 5641(1995)
【非特許文献９】Chem.review 2001,101(12),p.3681
【非特許文献１０】「Synthesis of nitroxy-functionalized polybutadiene by anionic polymerization using a nitroxy-functionalized terminator」,Macromolecules 1997, volume 30,pp.4238-42
【非特許文献１１】「Macromolecular engineering via living free radical polymerizaiton」,Macromol.Chem.Phys.1998,vol.199,pp.923-35
【非特許文献１２】Chem.Review 2001,101/12,p.3787
【非特許文献１３】Charleux et al., Advance in Polymer Science 142,pp.1-69,1999
【非特許文献１４】Eric Grulke,「Solubility parameter values」, Polymer Handbook, 3rd edition, chapter VII,pp.519-59
【非特許文献１５】C.M.Hansen,「The three dimentional solubility」, J.Paint Technol.39,105(1967)

【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
本発明の目的は、所望の化粧品特性を提供することを同時に可能にしながら、処方物内での分離の問題を回避する新規で特殊な高級分枝状コポリマーを提供することによって従来技術の欠点を克服することである。さらに、これらのポリマーは、親油性媒体の化粧組成物中で処方するのが容易である。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
とりわけ、驚くべきことに、意外にも、本発明者は、組成に関して極めて特定の要件に合致するある種の高級分枝状ポリマーによって、上に示した要求を完全に満足させることが可能になることを見出すに至った。
【００１１】
従って、まず、本発明は、少なくとも2種、特に3種のポリマー分枝を含み、該分枝のそれぞれが、互いに異なりかつ独立の少なくとも3官能性の分枝点を少なくとも1個含有する高級分枝状コポリマーであって、第一の分枝が、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチルおよびアクリル酸2-エチルヘキシルからなる群から選択される少なくとも1種の第一の選択のモノマーを含み、かつ少なくとも1個の第二の分枝が、前記第一のモノマーと同一または異なり、かつ前記の群から選択される少なくとも1種の好ましい第二の選択のモノマーを含むことを特徴とする高級分枝状コポリマーを提供する。
【００１２】
本発明は、さらに、前記コポリマーを含有する化粧組成物または医薬組成物、特に皮膚科学組成物を提供する。
【００１３】
本発明によるポリマーは、著しく柔軟で、かつ少しもべとつかない皮膜を得ることを可能にするという利点を有する。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１４】
本発明において、「高級分枝状ポリマー」は、第一の分枝または第二の分枝のいずれかを形成する少なくとも2種、特に3種のポリマー分枝を含み、各分枝が、異なりかつ独立の少なくとも3官能性の分枝点を少なくとも1個含有し、かつ互いに異なり独立の少なくとも3官能性の分枝点を少なくとも2個形成できるポリマーであると定義できる。各分枝点は、

好ましくは、少なくとも1個の鎖の内部に配置される。

【００１５】

分枝は、好ましくは、多官能性化合物、特に、好ましくは異なる反応性を有する後に規定または説明する化合物によって互いに連結されている。

【００１６】

本発明において、用語「3官能性分枝点」とは、3つのポリマー分枝の接合点を意味し、その少なくとも2つの分枝は化学的構成および/または構造を異にする。例えば、ある分枝は、親水性でよく、すなわち主として親水性モノマーを含むことができ、他の分枝は疎水性でよく、すなわち主として疎水性モノマーを含むことができる。さらなる分枝が、ランダムポリマーまたはブロックポリマーを補足的に形成してもよい。

【００１７】

同様に、用語「少なくとも3官能性の分枝」とは、少なくとも3つのポリマー分枝の、例えばn個のポリマー分枝の接合点を意味し、その中のn-1個の分枝は少なくとも化学的構成および/構造を異にする。

【００１８】

用語「鎖の内部」とは、その鎖の2つの末端を形成する原子を除いて、ポリマー鎖内に位置する原子を意味する。

【００１９】

「第一の分枝」は、モノマーの重量で最大比率を占める分枝またはポリマー連鎖である。

【００２０】

第一の分枝でない分枝を「第二の分枝」と呼ぶ。

【００２１】

本発明による「高級分枝状ポリマー」という概念の定義は、特に、

- 分枝またはグラフトポリマー;すなわち、例えば、Tgが0～30℃で炭素/フッ素骨格を有するコポリマーおよび25℃を超えるTgを有する堅い接枝について文献EP815848に記載されたポリマー、または堅い親水性ビニル/アクリル骨格および柔軟な疎水性接枝について文献WO97/35541に記載されたポリマーなど、複数の3官能性分枝点を有する主鎖を含み、その各分枝点から直鎖の側鎖が出て、その側鎖は1種または複数のブロックを含むことが可能であり、これらの側鎖が主鎖と性質を同じくするまたは異にするポリマー、
- 櫛型ポリマー(グラフトポリマーの特殊ケース);すなわち、複数の3官能性分枝点を有する主鎖を含み、その分枝点のそれぞれから直鎖の側鎖が出て(ポリマー科学基本用語解説/IUPAC/1996年)、分枝点が規則的間隔で配置されたポリマー、
- 星型ポリマー;すなわち、その分枝点のすべてがたった1つの点に位置するポリマー、

を包含しない。

【００２２】

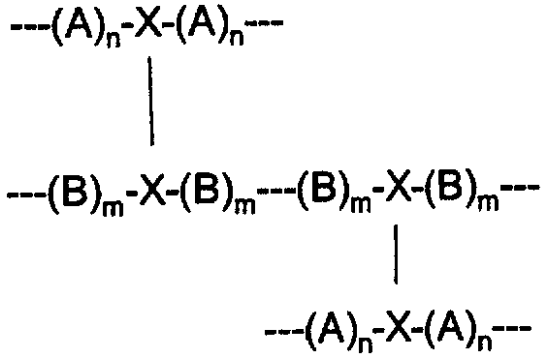
本発明においては、第一の分枝または第二の分枝を形成する少なくとも2種のポリマー分枝を含み、その分枝のそれぞれは、互いに異なり独立な少なくとも3官能性の分枝点を少なくとも1個含み、互いに異なり独立な少なくとも2つの3官能性分枝点を形成でき、各分枝点が好ましくは少なくとも1個の鎖の内部に配置された高級分枝状ポリマーが好ましい。

【００２３】

ここに示す例示に束縛されるものではないが、本発明によるコポリマーは、次の図式

【００２４】

【化１】



【００２５】

[式中、AおよびBは以下で規定する選択のモノマーおよび/または追加のモノマーを表し、mおよびnはそれらの重合度であり、Xは各分枝上に存在し、以下で規定する多官能性化合物から生じることのできる3官能性分枝点を表す]による例示が可能と考えることができる。

【００２６】

本発明によるコポリマーは、その少なくとも若干の利点として、有利なレオロジー特性を保持しながら、化粧用有機媒体、特に親油性溶剤および/または化粧オイルを含む媒体中で採用するのが容易であるという利点を有する。

【００２７】

特に、本発明によるコポリマーは、溶剤、特に親油性溶剤、および/または化粧オイルに対して良好な溶解性を示す。

【００２８】

媒体に「可溶」なポリマーとは、25℃において該媒体中で沈殿を形成せず、有利には澄明溶液を形成するポリマーを意味することを想起されたい。

【００２９】

有利には、本発明によるコポリマーは、25℃、1気圧においてイソドデカン中に少なくとも3重量%の濃度で、好ましくは少なくとも5重量%、さらには少なくとも10重量%の濃度で可溶である。

【００３０】

従って、本発明によるコポリマーは、高級分枝状コポリマー、すなわち、第一の分枝または第二の分枝のいずれかを形成できる少なくとも2種、特に少なくとも3種のポリマー分枝を含み、該分枝のそれぞれが、特に、互いに異なり独立な少なくとも3官能性の分枝を少なくとも2つ形成できるように、互いに異なり独立な少なくとも3官能性の分枝点を少なくとも1個含むコポリマーである。

【００３１】

有利には、本発明による高級分枝状コポリマーは、特にフリーラジカル重合が可能な1種または複数のエチレン性モノマーから誘導される、該ポリマーの分枝を形成するための単位を含み、各分枝はホモポリマー類、またはランダム、交互、ブロックもしくはグラジエントコポリマー類からなるポリマー連鎖の形態であることが可能であり、好ましくは各分枝がホモポリマーまたは直鎖ランダムコポリマーの形態である。

【００３２】

本発明によるコポリマーは、少なくとも1種の第一の選択のモノマーを含む少なくとも1種の第一の分枝またはポリマー連鎖、および前記の特定第一のモノマーと同一または異なる少なくとも1種の第二の選択のモノマーを含む少なくとも1種の第二連鎖(または第二の分枝)を含む。

【００３３】

本発明において、「選択のモノマー」とは、次のリスト、すなわち、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチルお

よびアクリル酸2-エチルヘキシルから選択されるモノマーを意味する。

【００３４】

各分枝または連鎖は、当然のことながら選択のモノマーの混合物を含み、各分枝は異なる化学組成および/構造を有することが可能である。

【００３５】

第一の分枝が、該分枝の総重量に対して80重量％～100重量％、好ましくは100重量％の選択のモノマーを含むホモポリマーまたはランダムコポリマーの形態であるコポリマーが極めて特に好ましい。

【００３６】

また、第二の分枝または第二の分枝群が、該分枝の総重量に対して80重量％～100重量％、好ましくは100重量％の1種または複数の選択のモノマーを含むホモポリマーまたはランダムコポリマーの形態であるコポリマーが好ましい。

【００３７】

従って、本発明によるコポリマーは、第一の選択のモノマー、あるいは少なくとも2種の選択のモノマーまたはさらに3種の選択のモノマーからなる混合物、あるいは1種または2種の選択のモノマーと以下で規定する1種または複数の追加のモノマーとの混合物を含む第一の分枝を含むことができる。

【００３８】

また、本発明によるコポリマーは、前記の第一の選択のモノマーと異なるまたは前記の第一の選択のモノマーと同じ選択のモノマーを含んでもよく、単独または1種または複数のその他の選択のモノマーとのおよび/または以下で規定する1種または複数の追加のモノマーとの混合物であってよい選択のモノマーを含むことのできる、少なくとも1種の第二の分枝を含むことができる。

【００３９】

一般的に、最終コポリマー中における選択のモノマーから選択されるモノマーの総量は、好ましくは、最終コポリマー中に存在するモノマーの総重量に対して選択のモノマーの50重量％～100重量％、特に60重量％～98重量％、さらには70重量％～97重量％、より好ましくは80重量％～96重量％、優先的には90重量％～95重量％の好ましいモノマーである。

【００４０】

本発明によるコポリマーは、最終コポリマー中に存在するモノマーの総重量に対する比率で表して、第一の分枝中に存在する詳細には25重量％～75重量％、例えば30重量％～70重量％の第一の選択のモノマー、および同一分枝または他の分枝中に存在してもよい詳細には25重量％～75重量％、詳細には30重量％～70重量％の第二の選択のモノマーを含むことができる。

【００４１】

本発明によるコポリマーは、最終コポリマー中に存在するモノマーの総重量に対する比率で表して、最終コポリマーの重量に対して場合によっては、1重量％～40重量％、特に5重量％～30重量％、さらには10重量％～25重量％の選択のモノマーから選択される第三のモノマーをさらに含むことができる。

【００４２】

同一分枝中または異なる分子中の如何にかかわらず次のモノマーの組み合わせ、すなわち、

- アクリル酸イソボルニルとメタクリル酸イソボルニル、
- アクリル酸イソボルニルとアクリル酸イソブチル、
- アクリル酸イソボルニルとメタクリル酸イソブチル、
- アクリル酸イソボルニルとアクリル酸2-エチルヘキシル、
- メタクリル酸イソボルニルとアクリル酸イソブチル、
- メタクリル酸イソボルニルとメタクリル酸イソブチル、
- メタクリル酸イソボルニルとアクリル酸2-エチルヘキシル、
- アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニルとアクリル酸2-エチルヘキシル、

- アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニルとアクリル酸イソブチル、
- アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソブチルとアクリル酸2-エチルヘキシル、
- アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソブチルとアクリル酸イソブチル、および
- メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソブチルとアクリル酸イソブチル、
を含むコポリマーが極めて特に好ましい。

【００４３】

極めて優先的には、
- 第一の分枝中にアクリル酸イソボルニル、第二の分枝中にアクリル酸イソブチル、
- 第一の分枝中にアクリル酸イソボルニル、第二の分枝中にアクリル酸2-エチルヘキシル、
- 第一の分枝中にメタクリル酸イソボルニル、第二の分枝中にアクリル酸イソブチル、
- 第一の分枝中にメタクリル酸イソボルニル、第二の分枝中にアクリル酸2-エチルヘキシル、
- 第一の分枝中にアクリル酸イソボルニルおよびメタクリル酸イソボルニル、第二の分枝中にアクリル酸イソブチル、
- 第一の分枝中にアクリル酸イソボルニルおよびメタクリル酸イソボルニル、第二の分枝中にアクリル酸2-エチルヘキシル、
- 第一の分枝中にアクリル酸イソボルニルおよびメタクリル酸イソブチル、第二の分枝中にアクリル酸イソブチル、
- 第一の分枝中にアクリル酸イソボルニルおよびメタクリル酸イソブチル、第二の分枝中にアクリル酸2-エチルヘキシル、
- 第一の分枝中にメタクリル酸イソボルニルおよびメタクリル酸イソブチル、第二の分枝中にアクリル酸イソブチル、または
- 第一の分枝中にメタクリル酸イソボルニルおよびメタクリル酸イソブチル、第二の分枝中にアクリル酸2-エチルヘキシル、
を含むコポリマーを挙げることができる。

【００４４】

本発明によるコポリマーは、さらに、選択のモノマーから選択されるモノマーとは異なる少なくとも1種の追加のモノマーを含むことができる。

【００４５】

この追加のモノマーまたは追加のモノマーの混合物は、最終コポリマー中に存在するモノマーの総重量に対して0重量%～50重量%、特に2重量%～40重量%、さらには3重量%～30重量%、より好ましくは4重量%～20重量%、優先的には5重量%～10重量%の量で存在できる。

【００４６】

これまたはこれらの追加のモノマーは、当然のことながら前に挙げた選択のモノマーを除く、以下のモノマーおよびそれらの塩、すなわち、
(i)式CH_2=CHCOORまたはCH_2=C(CH_3)COORの(メタ)アクリレート、
[式中Rは、
- O、N、SおよびPから選択される1個または複数の挿入されたヘテロ原子が場合によっては存在し、かつ/または-OH、ハロゲン原子(Cl、Br、IおよびF)、基-NR4R5(R4およびR5は同一または異なり水素またはC1～C6の直鎖もしくは分枝のアルキル基またはフェニル基を表す)、および/または5～30個のオキシアルキレン単位の繰り返しからなるポリオキシアルキレン基、特にポリオキシエチレンおよび/またはポリオキシプロピレンで場合によっては置換されていることが可能な、1～30個の炭素原子を含む直鎖または分枝のアルキル基、
- 該シクロアルキル基がその鎖中にO、N、Sおよび/またはPから選択される1個または複数のヘテロ原子を含むことが可能で、かつ/または-OHおよびハロゲン原子(Cl、Br、IおよびF)から選択される1個または複数の置換基によって場合によっては置換されていることが可能な、C3～C12シクロアルキル基、
- C4～C20アリールまたはC5～C30アラルキル基(C1～C8アルキル基を有する)

を表し、
特に、Rは、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ヘキシル、エチルヘキシル、オクチル、ラウリル、イソオクチル、イソデシル、ドデシル、シクロヘキシル、t-ブチルシクロヘキシル、ステアリル、2-エチルパーフルオロヘキシル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシブチル、2-ヒドロキシプロピル、メトキシエチル、エトキシエチル、メトキシプロピル、イソボルニル、フェニル、2-フェニルエチル、t-ブチルベンジル、ベンジル、フルフリルメチルまたはテトラヒドロフルフリルメチル基、メトキシ-ポリオキシエチレン(またはPOE-メチル)基、POE-ベヘニルまたはトリフルオロエチル基、またはジメチルアミノエチル、ジエチルアミノエチルまたはジメチルアミノプロピル基であってよい]、
(ii)式CH_2=CHCONR4R5またはCH_2=C(CH_3)CONR4R5の(メタ)アクリルアミド
[式中、R4およびR5は、同一または異なり、水素原子または
a)O、N、SおよびPから選択される1個または複数の挿入されたヘテロ原子が場合によっては存在し、さらにヒドロキシル基、ハロゲン原子(Cl、Br、IおよびF)、および基Si(R4R5)(R4およびR5は同一または異なりC1～C6アルキル基またはフェニル基を表す)から選択される1個または複数の置換基で場合によっては置換されていることが可能な、1～18個の炭素原子を含む直鎖または分枝のアルキル基、
特に、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ヘキシル、イソヘキシル、シクロヘキシル、エチルヘキシル、オクチル、イソオクチル、デシル、イソデシル、シクロデシル、ドデシル、シクロドデシル、イソノニル、ラウリル、t-ブチルシクロヘキシルまたはステアリル基、2-エチルパーフルオロヘキシル基、または2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシブチルおよび2-ヒドロキシプロピルなどのC1～4ヒドロキシアルキル基、またはメトキシエチル、エトキシエチルおよびメトキシプロピルなどのC1～4アルコキシ-C1～4アルキル基、
b)イソボルニル基などのC3～C12シクロアルキル基、またはフルフリルメチルまたはテトラヒドロフルフリルメチルなどの複素環アルキル基(炭素原子が1～4個のアルキルを有する)、
c)フェニル基などのC4～C20アリール基、または
d)2-フェニルエチル、t-ブチルベンジルまたはベンジルなどのC5～C30アラルキル基(C1～C8アルキル基を有する)を表す]、
(iii)例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、スチレンスルホン酸、ビニル安息香酸、ビニルホスホン酸またはアクリルアミドプロパンスルホン酸など、少なくとも1個のカルボン酸、ホスホン酸もしくはスルホン酸または無水物官能基を含むエチレン性不飽和モノマー、ならびにその塩、
(iv)式R6O-CH=CH_2のビニルエーテル、または式R6-COO-CH=CH_2のビニルエステル
[式中、R6は、1～22個の炭素原子を含む直鎖もしくは分枝のアルキル基、または3～6個の炭素原子を含む環状アルキル基、および/または例えばベンゼン、アントラセンもしくはナフタレン型の芳香族基を表す]、
(v)式CH_2=CH-R9、CH_2=CH-CH_2-R9またはCH_2=C(CH_3)=CH_2-R9のビニル化合物
[式中、R9は、ヒドロキシル、ハロゲン(ClもしくはF)またはNH_2基、またはOR10基(R10はフェニル基もしくはC1～C12アルキルを表し、そのモノマーはビニルもしくはアリルエーテルである)、アセトアミド基($NHCOCH_3$)、OCOR11基(R11は炭素が2～12個の直鎖もしくは分枝のアルキル基を表し、そのモノマーはビニルもしくはアリルエステルである)、あるいは
- O、N、SおよびPから選択される1個または複数の挿入されたヘテロ原子が場合によっては存在し、さらにヒドロキシル基、ハロゲン原子(Cl、Br、IおよびF)および基Si(R4R5)(R4およびR5は同一または異なりC1～C6アルキル基またはフェニル基を表す)から選択される1個または複数の置換基で場合によっては置換されていることが可能な、1～18個の炭素を有する直鎖もしくは分枝のアルキル基、
- イソボルニルまたはシクロヘキサンなどのC3～C12シクロアルキル基、

- フェニルなどのC3～C20アリール基、
- 2-フェニルエチルまたはベンジルなどのC4～C30アラルキル基(C1～C8アルキル基を有する)、
- O、NおよびSから選択される1個または複数のヘテロ原子を含み、その環が芳香族または非芳香族である4-～12-員環複素環基、および
- フルフリルメチルまたはテトラヒドロフルフリルメチルなどの複素環アルキル基(炭素が1～4個のアルキルを有する)から選択される基である]、
(vi)特にメチルスチレン、クロロスチレンまたはクロロメチルスチレンなど、スチレンおよびその誘導体、
(vii)メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシロキサンおよびメタクリロイルオキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シランなど、1個または複数のケイ素原子を含むエチレン性不飽和モノマー、
- およびそれらの塩、およびそれらの混合物、
から単独または組合せで選択できる。

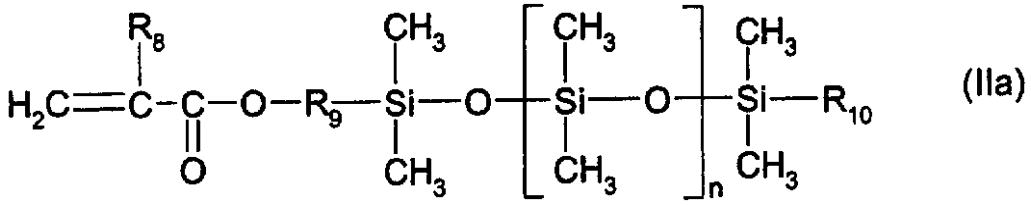
【００４７】

これらの追加のモノマーの中でも、極めて特に、(メタ)アクリル酸のメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル、シクロヘキシル、メトキシエチル、エトキシエチル、トリフルオロエチル、ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノエチル、2-ヒドロキシプロピルおよび2-ヒドロキシエチルエステル、アクリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリルアミド、メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロイルオキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、さらにそれらの塩、およびそれらの混合物を挙げることができる。

【００４８】

追加のモノマーとして、少なくとも1個の重合可能な末端基を有する炭素またはシリコーンマクロモノマーを採用することも可能である。これは、その末端の1つの末端だけに末端基、特に、重合反応中に問題のモノマーと反応してポリマーの側鎖を形成する能力のある重合可能な末端基を含む任意のポリマー、特にオリゴマーであり、前記末端基は、有利には、骨格を形成するモノマーとのフリーラジカル重合が可能なエチレン性不飽和基であってよい。前記マクロモノマーによって、コポリマーの側鎖を形成することが可能になる。マクロモノマーの重合可能な基は、有利には、フリーラジカル重合が可能なエチレン性不飽和基であってよい。前記の重合可能な末端基は、特に、ビニルまたは(メタ)アクリレート基であってよい。採用できる追加のマクロモノマーの中でも、特に、次のマクロモノマーおよびその塩を挙げることができる。すなわち、
(i)ビニルまたは(メタ)アクリレート基から選択される重合可能な末端基を有する直鎖または分枝のC8～C22アルキル(メタ)アクリレートホモポリマーおよびコポリマー:その中でも、モノ(メタ)アクリレート末端基を有するポリ(アクリル酸2-エチルヘキシル)マクロモノマー、モノ(メタ)アクリレート末端基を有するポリ(ドデシルアクリル酸)またはポリ(メタクリル酸ドデシル)マクロモノマー、およびモノ(メタ)アクリレート末端基を有するポリ(アクリル酸ステアリル)またはポリ(メタクリル酸ステアリル)マクロモノマーを挙げることができる。この種のマクロモノマーは、詳細には特許EP895467およびEP96459に記載されている。
(ii)エチレン性不飽和末端基を有するポリオレフィン、特に(メタ)アクリレート末端基を有するポリオレフィン:このようなポリオレフィンの例としては、特に、該マクロモノマーが(メタ)アクリレート末端基を有するという条件で、次のマクロモノマー、すなわち、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のマクロモノマー、ポリエチレン/ポリブチレンコポリマーのマクロモノマー、ポリイソブチレンマクロモノマー、ポリブタジエンマクロモノマー、ポリイソプレンマクロモノマー、およびポリ(エチレン/ブチレン)-ポリイソプレンマクロモノマーを挙げることができる。この種のマクロモノマーは、特に、(メタ)アクリレート反応性末端基を有するエチレン/プロピレンマクロモノマーについて述べたUS5,625,005中に記載され

ている。特に、Kraton PolymersからKraton Liquid L-1253の名称で販売されているようなポリ(エチレン/ブチレン)メタクリレートを挙げることができる。
(iii)モノ(メタ)アクリレート末端基を有するポリジメチルシロキサン、特に次式(IIa)
【００４９】
【化２】



(IIa)

【００５０】
[式中、
- R_8は、水素原子またはメチル基、好ましくはメチル基を意味し、
- R_9は、1～10個の炭素原子を有し、かつ1個または2個のエーテル結合-O-を場合によっては含む直鎖または分枝の、好ましくは直鎖の二価炭化水素基、好ましくはエチレン、プロピレンまたはブチレンを意味し、
- R_{10}は、1～10個の炭素原子、詳細には2～8個の炭素原子を有する直鎖または分枝のアルキル基、好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチルまたはペンチルを意味し、
- nは、1～300の範囲の、好ましくは3～200の範囲の、優先的には5～100の範囲の整数を意味する]のポリジメチルシロキサン。
【００５１】
シリコーンマクロモノマーとしては、特に、UCT(United Chemical Technologies Inc.)からPS560-K6の名称で、またはGelest Inc.からMCR-M17の名称で販売されているようなモノメタクリロイルオキシプロピルジメチルシロキサンを挙げることができる。
【００５２】
塩の中でも、酸基をLiOH、NaOH、KOH、$Ca(OH)_2$、NH_4OHまたは$Zn(OH)_2$などの無機塩基を用いて、あるいは第一級、第二級または第三級アルキルアミン、特にトリエチルアミンまたはブチルアミンなどの有機塩基で中和することによって得られる塩を挙げることができる。この第一級、第二級または第三級アルキルアミンは、1個もしくは複数の窒素および/または酸素原子を含んでもよく、従って、例えば1個または複数のアルコール官能基を含んでもよく、詳細には2-アミノ-2-メチルプロパノール、トリエタノールアミンおよび2-ジメチルアミノプロパノールを挙げることができる。リシンまたは3-(ジメチルアミノ)プロピルアミンを挙げることもできる。
【００５３】
また、硫酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、リン酸およびホウ酸など、鉱酸の塩を挙げることができる。1個または複数のカルボン酸、スルホン酸またはリン酸基を含んであってよい有機酸の塩を挙げることもできる。これらの酸は、直鎖、分枝、または環状の脂肪族酸あるいは芳香族酸であってよい。これらの酸は、さらに、OおよびNから選択される1個または複数のヘテロ原子を例えばヒドロキシル基の形態で含むことができる。特に、プロピオン酸、酢酸、テレフタル酸、クエン酸および酒石酸を挙げることができる。
【００５４】
好ましくは、本発明によるコポリマーは、少なくとも1種の「高Tg」分枝またはポリマー連鎖、すなわち、20℃以上、特に20℃～150℃まで、詳細には30℃～120℃、より詳細には40℃～100℃のTgを有する分枝または連鎖を含む。
【００５５】
この分枝は、好ましくは、ポリマーの総重量に対して50重量%以上、特に55重量%～95重量%、優先的には60重量%～90重量%の量で存在する。
【００５６】
同様に、好ましくは、本発明によるコポリマーは、少なくとも1種の「低Tg」分枝また

は連鎖、すなわち厳密に20℃未満、すなわち-150℃～19℃、換言すれば-100℃～0℃、より詳細には-80℃～-5℃、さらには-70℃～-10℃のTgを有する分枝または連鎖を含む。

【００５７】

この分枝は、好ましくは、ポリマーの総重量に対して50重量%未満、特に5重量%～45重量%、優先的には10重量%～40重量%の量で存在する。

【００５８】

好ましくは、「高Tg」分枝は、該分枝の総重量に対して30重量%～100重量%、特に40重量%～95重量%、より好ましくは50重量%～90重量%の比率で存在できる、以下で規定する本質的に「高Tg」なモノマーを含む。

【００５９】

同様に、「低Tg」分枝は、該分枝の総重量に対して30重量%～100重量%、特に40重量%～95重量%、より好ましくは50重量%～90重量%の比率で存在できる、以下で規定する本質的に「低Tg」のモノマーを含む。

【００６０】

第一の分枝が「高Tg」であり、少なくとも1種の第二の分枝が「低Tg」であるコポリマーが極めて特に好ましいことに留意されたい。

【００６１】

さらに、本発明によるコポリマーは、好ましくは、少なくとも1種の「高Tg」モノマー、すなわち20℃以上、特に20℃～150℃、有利には30℃～120℃、さらに有利には40℃～100℃のTgを有するモノマー、またはこのようなモノマーの混合物を含む。

【００６２】

これまたはこれらの「高Tg」モノマーは、選択のモノマーおよび/または追加のモノマーから選択できる。

【００６３】

「高Tg」モノマーまたは「高Tg」モノマー群は、コポリマー中に存在するモノマーの総重量に対して40重量%～100重量%、特に50重量%～80重量%、より好ましくは55重量%～70重量%の比率で存在できる。

【００６４】

従って、本発明によるコポリマーは、同様に、少なくとも1種の「低Tg」モノマー、すなわち厳密に20℃未満、特に-150℃～19℃、より好ましくは-100℃～0℃、さらに有利には-80℃～-5℃、さらには-70℃～-10℃のTgを有するモノマー、またはこのようなモノマーの混合物を含むことができ、それ故、前記モノマーまたはモノマー群は、コポリマー中に存在するモノマーの総重量に対して0重量%～60重量%、特に20重量%～50重量%、より好ましくは30重量%～45重量%の比率で存在可能である。

【００６５】

これらの「低Tg」モノマーは、選択のモノマーおよび/または追加のモノマーから選択できる。

【００６６】

参考までに、アクリル酸イソボルニルは94℃のTgを有し、メタクリル酸イソボルニルは110℃、メタクリル酸イソブチルは53℃のTgを有し、従って、これらはすべて20℃を超えるTgを有する「高Tg」モノマーであり、一方、アクリル酸イソブチルは-24℃のTgを有し、アクリル酸2-エチルヘキシルは-50℃のTg有し、従ってこれらはすべて20℃未満のTgを有する「低Tg」モノマーであることに留意されたい。

【００６７】

本発明の説明において、表現「Tgモノマー」とは、そのホモポリマーがそのようなTgを有するそれらのモノマーを意味する。本発明において、Tg(またはガラス転移温度)は、例えばPolymer Handbook、第3版、1989年、John Wileyなどの参考便覧中に見出すことのできる、Fox則として知られている次の関係

【００６８】

【数１】

$$\frac{1}{Tg} = \sum_i \left(\frac{\omega i}{Tgi}\right)$$

【００６９】

[ω_iは問題の連鎖中のモノマーiの質量分率であり、Tg_iはモノマーiのホモポリマーのガラス転移温度(ケルビン)である]によって、各連鎖の構成モノマーの理論Tgから決められる理論Tgである。

【００７０】

優先的には、本発明によるコポリマーは、選択のモノマーおよび/または追加のモノマーから選択できる、かつコポリマー中に存在するモノマーの総重量に対して40重量％～100重量％、特に50重量％～80重量％、より好ましくは55重量％～70重量％の比率で存在できる1種または複数の親油性モノマーを含む。

【００７１】

従って、本発明によるコポリマーは、選択のモノマーからおよび/または追加のモノマーから選択できる、かつコポリマー中に存在するモノマーの総重量に対して0重量％～60重量％、特に20重量％～50重量％、より好ましくは30重量％～45重量％の比率で存在できる1種または複数の親水性モノマーを含むことができる。

【００７２】

本発明によるコポリマーは、好ましくは、選択のモノマーおよび/または追加のモノマーから選択できる100重量％の親油性モノマーを含む。

【００７３】

第一の分枝が親油性であるコポリマーが極めて特に好ましく、第一の分枝と第二の分枝のすべてが親油性であるコポリマーがさらに好ましい。

【００７４】

参考までに、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸イソブチルおよびアクリル酸2-エチルヘキシルは極めて特に親油性であることに留意されたい。

【００７５】

本発明において、親油性モノマーとは任意の非親水性モノマーを意味する。

【００７６】

親水性モノマーとは、そのホモポリマーが水溶性である、すなわち、25℃、1気圧、かつ少なくとも1重量％の濃度において、水中で沈殿を形成せず、有利には澄明溶液を形成する任意のモノマーを意味する。

【００７７】

当業者は、一般的知識、特に各モノマーの相対的反応性、そのTgおよびその親油性に基づいて、モノマーおよびそれらの量を所望する効果の関数として選択することが可能である。極めて特に、該溶剤媒体に可溶であるコポリマーが得られるように、モノマーおよびそれらの量、さらには溶剤媒体を選択する。

【００７８】

しかし、本発明によるコポリマーがアクリル酸および/またはメタクリル酸を含む場合、これまたはこれらのモノマーは、最終コポリマーに対するその親油性を保持するために、好ましくは、該ポリマー中に存在するモノマーの総重量に対して20重量％の最大量、特に15重量％未満、さらには10重量％未満の量で存在する。

【００７９】

本発明によるコポリマーの数平均分子質量は、2,000g/モル～1,500,000g/モル、特に5,500g/モル～1,000,000g/モル、より好ましくは6,000g/モル～900,000g/モルであるのが好ましい。

【００８０】

重量平均(Mw)および数平均(Mn)分子質量は、溶離液としてのTHF、直鎖ポリスチレン標

準で作製した校正曲線、および屈折率検出器を使用する液体ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって測定される。

【００８１】

本発明による高級分枝状コポリマーは、それ自体当業者に周知である重合方法で得ることができる。

【００８２】

極めて特に、多官能性化合物の存在下でのフリーラジカル重合からなる少なくとも1つの段階を含む方法を挙げることができる。

【００８３】

かくして、

- コポリマーを形成するために想定したエチレン性モノマーもしくはモノマー群、または好ましくはそれら、すなわち前に規定した選択のモノマーもしくは選択のモノマー群および/または追加のモノマーもしくは追加のモノマー群の一部、および、
- 少なくとも1種の多官能性化合物、すなわち、少なくとも2個の重合可能な官能基または不飽和を含み、「鎖延長剤」とも呼ばれ後に規定する化合物、

を反応させることが可能である。

【００８４】

反応は2段階で実施することができ、第一段階は、第一の分枝を形成するために想定したモノマーを少量の多官能性化合物の存在下に共重合させることを含み、該多官能性化合物の官能基の反応性は、第一の分枝を形成するために想定したモノマーが、多官能性化合物の最初の官能基と優先的に反応し、少なくとも1個の別な未反応官能基を残すようなものであることが好ましい。

【００８５】

第二段階では、別な分枝を形成する能力のあるモノマーを添加することができ、そのモノマーは、多官能性化合物の未反応官能基と優先的に反応し、高級分枝状コポリマーを形成する。この第二段階で、さらなる多官能性化合物を添加することが可能である。

【００８６】

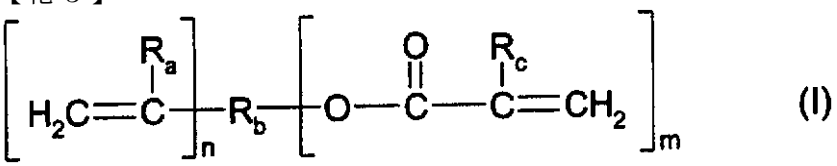
多官能性化合物の官能基群は異なる反応性を示すものが選択される。例えば、多官能性化合物は、急速に重合する(メタ)アクリレート官能基、およびより遅く重合するアリル官能基を含むことができる。

【００８７】

多官能性化合物の例として、特に、下記式(I)

【００８８】

【化３】



(I)

【００８９】

[式中、

- R_aおよびR_cは、水素、または1～22個の炭素原子、特に1～3個の炭素原子を有する直鎖または分枝のアルキル基から互いに独立に選択され、好ましくはR_aが水素原子でよく、好ましくはR_cがメチル基でよく、
- R_bは、1～22個の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝の二価アルキレン基、または3～6個の炭素原子を有する二価シクロアルキレン基、または6～18個の炭素原子を有する二価アリーレン基、または7～24個の炭素原子を有する二価アルカリーレン基、好ましくはR_bがメチレン基であり、
- mおよびnは、互いに独立に1、2、3または4であり、和m+nは2以上、好ましくはm=n=1である]の化合物を挙げることができる。

【００９０】
多官能性化合物または鎖延長剤としては、(メタ)アクリル酸アリル、およびより好ましくはメタクリル酸アリルが極めて特に好ましい。
【００９１】
前記の多官能性化合物は、最終コポリマーの総重量に対して化合物の0.05重量％～15重量％、有利には0.1重量％～10重量％、優先的には0.5重量％～5重量％の量で使用できる。
【００９２】
従って、本発明は、
- 少なくとも2個の重合可能な官能基を含む少なくとも1種の多官能性化合物の存在下に、前に規定した選択のモノマーもしくは選択のモノマー群および/または追加のモノマーもしくは追加のモノマー群から選択されるいくつかの想定したモノマーをフリーラジカル重合させることを含む第一段階、および
- 場合によっては多官能性化合物の存在下に選択のモノマーもしくは選択のモノマー群および/または追加のモノマーもしくは追加のモノマー群から選択される想定したモノマーをフリーラジカル重合させることを含む第二段階、
を含む方法によって得ることのできるコポリマーをさらに提供する。
【００９３】
また、高級分枝状コポリマーは、
- フリーラジカル的重合が可能な想定したエチレン性モノマーまたはモノマー群、および
- 少なくとも1個の不飽和および重合を開始する能力のある少なくとも1個の部位を含み、従って鎖成長を促進する能力のある部位、すなわち二重結合を含む部位、および鎖を開始する能力のある部位Aを含み、続いて、温度、UV照射、または不飽和を重合させる機構とは異なる任意の機構で活性化する化合物を反応させることによって合成することもできる。
【００９４】
この方法は、「自己縮合ビニル重合(self-condensing vinyl polymerization)」と呼ばれる。これについては、「Chimie et Physico-chimie des polymeres」M.Fontanille、Y.Gnanou(Publ.Dunod)2002年、368頁に記載されている。
【００９５】
高級分枝状ポリマーを形成するためには、飽和および/または鎖を開始する能力のある部位Aが、制御されたフリーラジカル重合の機構によって、特に、詳細にはMacromolecules、2002年、35巻1146～48頁、Jho JYおよびYoo SH、またはPolym.Prepr.、1996年、37巻(2)、413～14頁、またはMatyjaszewski、「Progress in polymer science」、26巻(3)、337～77頁、2001年、補遺2.2、Chem.review、2001年、101巻/12号、3737頁、Mueller「Macromolecules」34巻/18号、62026～13頁、2001年に記載されている原子移動ラジカル重合(ATRP)の方法によって反応する能力があればよい。
【００９６】
一般的に、原子移動フリーラジカル重合は、
- 少なくとも1個の移動可能なハロゲン原子を有する開始剤、
- 開始剤および「休止(dormant)」ポリマー鎖を用いた変換段階に関与する能力のある遷移金属を含む化合物、
- および、窒素(N)、酸素(O)、リン(P)または硫黄(S)原子を含み、遷移金属を含む前記化合物への結合を経由して配位する能力のある化合物から選択可能な配位子、
の存在下で1種または複数のフリーラジカル重合が可能なモノマーを重合させることによって起こる。
【００９７】
この方法は、特に、出願WO97/18247およびJACS、117巻、5641頁(1995年)に発表されたMatyjasezwskiらの論文中に記載されている。ハロゲン原子は、好ましくは塩素または臭素原子である。
【００９８】

この場合、鎖を開始する能力のある部位Aは、例えば、R1-Cl(R1=ベンゼン、OCOCH(CH_3)-)であってよい。

【００９９】

使用できるその他の方法の中でも、例えばChem.review、2001年、101巻(12)、3681頁に記載のニトロキシド法を挙げることができる。ニトロキシドとの反応によるフリーラジカル重合の技術は、成長するフリーラジカル種をC-O NR1R2型(R1およびR2は互いに独立に2～30個の炭素原子を有するアルキルラジカルであってよい)の結合形態に封鎖すること、あるいは、例えば2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル環など、窒素原子を用いて4～20個の炭素原子を有する環を一緒に形成することにある。

【００１００】

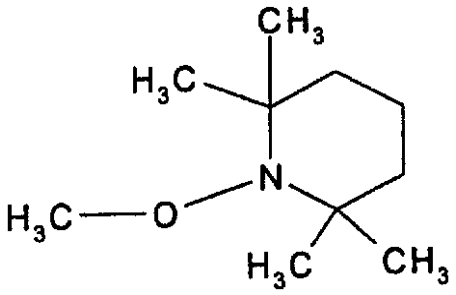
この重合技術は、特に、Macromolecules、1997年、30巻、4238～42頁に発表された論文「ニトロキシ-官能化停止剤を使用するアニオン重合によるニトロキシ-官能化ポリブタジエンの合成(Synthesis of nitroxy-functionalized polybutadiene by anionic polymerization using a nitroxy-functionalized terminator)」およびMacromol.Chem.Phys.、1998年、199巻、923～35頁に発表された「リビングフリーラジカル重合による高分子工学(Macromolecular engineering via living free radical polymerizations)」
、あるいは出願WO-A-99/03894に記載されている。

【００１０１】

この場合、鎖を開始する能力のある部位Aは、例えば式

【００１０２】

【化４】



【００１０３】

を有することができる。

【００１０４】

また、例えばChem.Review、2001年、101巻/12号、3787頁に記載されているアニオン重合法、さらに例えばAdvances in Polymer Science、142巻、1～69頁、1999年、中にCharleuxらが記載しているカチオン重合法を採用することも可能である。

【００１０５】

本発明によるコポリマーは、有機化粧用媒体、特に油性または親油性溶剤型の媒体中で、有利なレオロジー特性を保持しながら容易に採用できるという利点がある。

【００１０６】

コポリマーは、化粧組成物または医薬組成物、特に局所皮膚科学組成物中に、組成物の総重量に対して0.1重量%～95重量%、好ましくは0.5重量%～90重量%、特に1重量%～80重量%、さらには5重量%～70重量%の量で存在できる。

【００１０７】

コポリマーは、例えば化粧用有機溶剤または化粧用オイル中に溶解された形態で組成物中に存在できる。実際、本発明によるコポリマーはそれらの中に極めて特に溶解可能であり、それらのコポリマーを有利なレオロジー特性を保持しながらそれらの中に採用できることに留意されたい。

【００１０８】

本発明による化粧組成物または医薬組成物、特に皮膚科学組成物は、前記コポリマーに加え、生理学的に許容できる媒体、特に化粧または皮膚科学的に許容できる媒体、換言す

れば顔または身体の皮膚、唇、毛髪、まつ毛、まゆ毛および爪などのケラチン物質に影響を及ぼさない媒体を含む。

【０１０９】

有利には、組成物は溶剤媒体を含むことができ、該溶剤媒体は、好ましくは親油性であるオイルおよび/または溶剤、および、さらにワックス、ペースト状脂肪性物質、ガムなど、外界温度で固体である脂肪物質、ならびにさらにそれらの混合物をそれ自体含有してもよい脂肪相であってよい。

【０１１０】

脂肪相の成分の中でも、優先的には、20$(MPa)^{1/2}$以下、好ましくは18$(MPa)^{1/2}$以下、より好ましくは17$(MPa)^{1/2}$以下のHansen溶解度空間による全溶解度パラメータを有するオイルおよび/または溶剤を挙げることができる。

【０１１１】

Hansen溶解度空間による全溶解度パラメータδは、著作「Polymer Handbook」第3版、VII章、519～59頁のEric Grulkeによる論文「溶解度パラメータ値(Solubility parameter values)」中で、次の関係、

$$\delta=(dD^2+dP^2+dH^2)^{1/2}$$

[式中、

- dDは、分子衝突中に誘導される双極子形成から生じるLondon分散力を記述し、
- dPは、永久双極子間のDebye相互作用力を記述し、そして
- dHは、明確な相互作用力(水素結合、酸/塩基、供与体/受容体型など)を記述する]によって定義される。

【０１１２】

Hansen溶解度空間での溶剤の定義は、C.M.HansenによるJ.Paint Technol.、39巻、105頁(1967年)の論文「三次元溶解パラメータ(The three dimensional solubility)」に記載されている。

【０１１３】

Hansen溶解度空間による20$(MPa)^{1/2}$以下の全溶解度パラメータを有するオイルおよび/または溶剤の中でも、天然または合成の、場合によっては分枝の、炭素油、炭化水素、フルオロオイルから単独、または混合物で選択される揮発性または非揮発性のオイル類;6個を超える炭素原子、特に6～30個の炭素原子を有するエーテルおよびエステル類;6個を超える炭素原子、特に6～30個の炭素原子を有するケトン類;6～30個の炭素原子を有し、その炭化水素鎖が置換基を含まない脂肪族脂肪質モノアルコール類を挙げることができる。

【０１１４】

「非揮発性オイル」とは、外界温度および大気圧で少なくとも1時間は皮膚上に滞留する能力があり、かつ特に、外界温度(25℃)および大気圧で0.01mmHg(1.33Pa)未満のゼロではない蒸気圧を有するオイルである。

【０１１５】

特に、流動パラフィン(またはワセリン)、スクアレン、水素化ポリイソブチレン(Parleam油)、パーヒドロスクアレン、ミンク油、マカダミア油、タートル油、大豆油、スウィートアーモンド油、セロフィルム油、パーム油、グレープシード油、ゴマ油、コーン油、アララ(arara)油、菜種油、ヒマワリ油、綿実油、アプリコット油、ヒマシ油、アボカド油、ホホバ油、オリーブ油または穀物胚芽油、またはkarite(シア)バターなど、植物、鉱物、動物または合成起源の非揮発性炭素油、特に炭化水素油類;ラノリン酸、オレイン酸、ラウリン酸およびステアリン酸のエステルなど、6を超える炭素原子、特に6～30個の炭素原子を有する直鎖、分枝または環状のエステル類;長鎖のアルコールまたは酸(すなわち6～20個の炭素原子をもつもの)から誘導されるエステル、特に、式中Rが7～19個の炭素原子を含む高級脂肪酸の残基を表し、R'が3～20個の炭素原子を含む炭化水素鎖を表す式RCOOR'のエステル、特に、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ラウリン酸ヘキシル、アジピン酸ジイソプロピル、イソノナン酸イソノニル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、ラウリン酸2-ヘキシルデシル、パルミチン酸2-オク

チルデシル、ミリスチン酸または乳酸2-オクチルドデシル、コハク酸ジ(2-エチルヘキシル)、リンゴ酸ジイソステアリル、トリイソステアリン酸グリセロールまたはトリイソステアリン酸ジグリセロールなどのC12～C36エステル類;高級脂肪酸、特に、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸またはイソステアリン酸などのC14～C22酸類;高級脂肪族アルコール、特に、セタノール、オレイルアルコール、リノレイルアルコールまたはリノレニルアルコール、イソステアリルアルコールまたはオクチルドデカノールなどのC16～C22アルコール類、ならびにそれらの混合物を挙げることができる。

【０１１６】

また、デカノール、ドデカノール、オクタデカノール;ヘプタン酸またはオクタン酸のトリグリセリド、カプリル酸/カプリン酸のトリグリセリドなど、炭素原子が4～10個の脂肪酸の液状トリグリセリド類;流動パラフィンおよびその誘導体、ワセリン、ポリデセン、Parleamのような水素化ポリイソブテンなど、鉱物または合成起源の直鎖または分枝炭化水素類;例えばパーセリン油、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、ステアリン酸2-オクチルドデシル、エルカ酸2-オクチルドデシル、イソステアリン酸イソステアリルなど、合成のエステルおよびエーテル類、特に脂肪酸のエステルおよびエーテル類;乳酸イソステアリル、ヒドロキシステアリン酸オクチル、ヒドロキシステアリン酸オクチルドデシル、リンゴ酸ジイソステアリル、クエン酸トリイソセチル、および脂肪族アルコールのヘプタン酸エステル、オクタン酸エステルおよびデカン酸エステルなどのヒドロキシエステル類;ジオクタン酸プロピレングリコール、ジヘプタン酸ネオペンチルグリコール、ジイソノナン酸ジエチレングリコールなどのポリオールエステル類;ペンタエリスリトールのエステル類;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および2-ウンデシルペンタデカノールなど、12～26個の炭素原子を有する脂肪族アルコール類を挙げることができる。

【０１１７】

また、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノンおよびアセトンなど、外界温度で液体であるケトン類;プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、およびジプロピレングリコールモノn-ブチルエーテルなど、外界温度で液体であるプロピレングリコールエーテル類;酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸プロピル、酢酸n-ブチル、および酢酸イソペンチルなどの短鎖(全部で3～8個の炭素原子を有する)エステル類;ジエチルエーテル、ジメチルエーテルまたはジクロロジエチルエーテルなど、外界温度で液体であるエーテル類;デカン、ヘプタン、ドデカン、イソドデカン、イソヘキサデカンおよびシクロヘキサンなど、外界温度で液体であるアルカン類;トルエンおよびキシレンなど、外界温度で液体である環状芳香族化合物類;ベンズアルデヒドおよびアセトアルデヒドなど、外界温度で液体であるアルデヒド類;およびそれらの混合物を挙げることができる。

【０１１８】

揮発性化合物の中では、イソドデカン、イソデカン、イソヘキサデカン、および例えばIsoparやPermethylの商標で販売されるオイルなど、揮発性の非シリコーン油、特にC8～C16のイソパラフィン類、特にイソドデカン(Permethyl 99A)を挙げることができる。

【０１１９】

より優先的には、外界温度で液体である揮発性または非揮発性アルカン、より詳細にはデカン、ヘプタン、ドデカン、イソドデカン、イソヘキサドデカン、シクロヘキサン、イソデカン、およびそれらの混合物を挙げることができる。

【０１２０】

これらのオイルおよび/または溶剤は、一般に、該組成物の総重量に対して0.01重量%～95重量%、好ましくは0.1重量%～90重量%、より好ましくは10重量%～85重量%、より有利には30重量%～80重量%の量で存在できる。

【０１２１】

組成物は、さらに、水、あるいは、水とアルコール特にエタノール、イソプロパノール

またはn-プロパノールなど、2～5個の炭素原子を有する低級直鎖または分枝のモノアルコール類、およびグリセロール、ジグリセロール、プロピレングリコール、ソルビトール、ペンチレングリコール、およびポリエチレングリコールなどのポリオール類、あるいは親水性のC_2～C_4アルデヒドおよびC_2エーテル類などの1種または複数の親水性有機溶剤との混合物を含有する親水性媒体を含むことができる。

【０１２２】

水、または水と親水性有機溶剤の混合物は、本発明による組成物中に、該組成物の総重量に対して0.1重量%～80重量%、好ましくは1重量%～70重量%の量で存在できる。

【０１２３】

本発明による組成物は、ワックスおよび/またはガム類を含むこともできる。

【０１２４】

本発明で、ワックスとは、外界温度(25℃)で固体であり、可逆的な固体/液体の状態変化を示し、30℃以上で120℃までの範囲に及ぶこともできる融点を有する親油性化合物を意味する。ワックスを液体状態に変換すること(融解)によって、ワックスを場合によっては存在するオイルと混和可能とし、顕微鏡的に均一な混合物を形成することが可能であるが、その混合物の温度を外界温度にすることによって、ワックスは混合物のオイル中で再び結晶化する。ワックスの融点は、示差走査熱量計(DSC)、例えばMettlerからDSC30の名称で販売されている熱量計を使って測定できる。

【０１２５】

ワックスは、炭化水素、フルオロおよび/またはシリコーンワックスでよく、植物、鉱物、動物および/または合成起源であってよい。特に、ワックスは、25℃を超える、より有利には45℃を超える融点を示す。本発明の組成物に使用できるワックスとしては、蜜蝋、カルナバワックスまたはカンデリラワックス、パラフィン、ミクロクリスタリンワックス、セレシンまたはオゾケライト、ポリエチレンワックスまたはフィシャートロプシュワックスなどの合成ワックス、および16～45個の炭素原子を有するアルキル-またはアルコキシ-ジメチコンなどのシリコーンワックスを挙げることができる。

【０１２６】

ガムは、一般に、高分子量のポリジメチルシロキサン(PDMS)またはセルロースガムまたは多糖類であり、ペースト状物質は、一般に、ラノリン類およびそれらの誘導体などの炭化水素化合物、あるいはPDMSである。

【０１２７】

固体の種類および量は希望する機械的特性および質感で決まる。組成物は、おおむね、該組成物の総重量に対して0.01重量%～50重量%、さらに有利には1重量%～30重量%のワックスを含むことができる。

【０１２８】

本発明による組成物は、さらに、当業者に周知の、水溶性染料、脂溶性染料、および顔料、真珠母、薄片状物などの微粉着色料から選択される1種または複数の着色料を含むことができる。着色料は、組成物内に、該組成物の重量に対して0.01重量%～50重量%、好ましくは0.01重量%～30重量%の量で存在できる。

【０１２９】

顔料とは、生理学的媒体に不溶であり、組成物の着色を目的とした、任意形状の無機または有機の白色または有色粒子を意味する。真珠母とは、任意形状の真珠光沢粒子、特に殻内のある種の軟属腫によって作られた、あるいは合成された粒子を意味する。顔料は、白色または有色の、無機および/または無機顔料であってよい。無機顔料としては、場合によっては表面処理された二酸化チタン、酸化ジルコニウムまたは酸化セリウム、さらに酸化亜鉛、酸化鉄(黒色、黄色または赤色)または酸化クロム、マンガンバイオレット、ウルトラマリーンブルー、クロム水和物およびフェリックブルー、ならびにアルミニウム粉および銅粉などの金属粉末を挙げることができる。有機顔料としては、炭素ブラック、D&C顔料、およびコチニールカルミン、バリウム、ストロンチウム、カルシウムまたはアルミニウムをベースにしたレーキを挙げることができる。真珠光沢顔料は、チタン被覆マイ

カまたはオキシ塩化ビスマスなどの白色真珠光沢顔料;酸化鉄で被覆したチタンマイカ、特にフェリックブルーまたは酸化クロムで被覆したチタンマイカ、前に述べた型の有機顔料で被覆したチタンマイカなどの有色真珠光沢顔料;およびオキシ塩化ビスマスをベースにした真珠光沢顔料から選択できる。

【０１３０】

水溶性染料としては、ポンソーの二ナトリウム塩、アリザニングリーンの二ナトリウム塩、キノリンイエロー、アマランスの三ナトリウム塩、タートラジンの二ナトリウム塩、ローダミンのモノナトリウム塩、フクシンの二ナトリウム塩、キサントフィルおよびメチレンブルーを挙げることができる。

【０１３１】

本発明による組成物は、さらに、1種または複数のフィラーを、特に該組成物の総重量に対して0.01重量％～50重量％の範囲、好ましくは0.01重量％～30重量％の範囲の量で含むことができる。フィラーとは、組成物を製造する温度に無関係に組成物の媒体に不溶である任意形状の無色または白色の鉱物性または合成の粒子を意味する。これらのフィラーは、詳細には組成物のレオロジーまたは質感を改善するのに役立つ。フィラーは、小板、球または楕円状など、結晶学的形態(例えば、板状晶、立方晶、六方晶、斜方晶など)に無関係に任意の形状の無機または有機性フィラーであってよい。タルク、マイカ、シリカ、カオリン、ポリアミド(ナイロン(登録商標))粉末(AtochemのOrgasol(登録商標))ポリ-β-アラニン粉末およびポリエチレン粉末、テトラフルオロエチレンポリマー(テフロン(登録商標))の粉末、ラウロイルリシン、デンプン、窒化ボロン、中空ポリマー微小球、例えばポリビニルビニリデンクロリド/アクリルニトリル例えばExpancel(登録商標)(Nobel Industries)の、およびアクリル酸コポリマー(Dow CorningのPolytrap(登録商標))の微小球、およびシリコーン樹脂マイクロビーズ(例えば、東芝のTospearls(登録商標)、エラストマー性ポリオルガノシロキサンの粒子、沈降炭酸カルシウムおよび炭酸水素ナトリウム、ヒドロキシアパタイト、中空シリカ微小球(MaprecosのSilica Beads(登録商標))、ガラスまたはセラミックマイクロカプセル、8～22個の炭素原子、好ましくは12～18個の炭素原子を有する有機カルボン酸から誘導される金属石鹸、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムまたはステアリン酸リチウム、ラウリン酸亜鉛またはミリスチン酸マグネシウムを挙げることができる。

【０１３２】

組成物は、さらに、皮膜形成ポリマーなどのさらなるポリマーを含むことができる。本発明によれば、「皮膜形成ポリマー」とは、それだけで、または皮膜形成助剤の存在下に、物質、特にケラチン物質に接着する連続皮膜を形成する能力のあるポリマーを意味する。本発明の組成物に使用できるフィルム形成ポリマーとしては、フリーラジカルまたはポリ縮合型の合成ポリマー、天然起源のポリマー、およびそれらの混合物、特にアクリルポリマー、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレアおよびニトロセルロースなどのセルロース系ポリマーを挙げることができる。

【０１３３】

本発明による組成物は、また、ビタミン、増粘剤、ゲル化剤、痕跡成分、軟化剤、金属イオン封止剤、香料、アルカリ化または酸性化剤、防腐剤、日焼け止め、界面活性剤、抗酸化剤、脱毛防止剤、抗フケ剤、噴射剤、セラミド、またはそれらの混合物など、美容術で一般的に使用される成分を含むこともできる。当業者は、これまたはこれら任意の補足化合物、および/またはそれらの量を、本発明による組成物の有利な特性が想定した添加によって悪影響を受けない、あるいは実質的に受けないように選択することに留意することを認識されたい。

【０１３４】

本発明による組成物は、特に、懸濁液、分散液、溶液特に有機溶液、ゲル、乳液特に水中油(O/W)もしくは油中水(W/O)乳液または多相(W/O/Wもしくはポリオール/O/Wもしくは O/W/O)乳液の形態、あるいはクリーム、ペースト、ムース、特にイオン性もしくはノニオン性脂質の小胞分散液、2相もしくは多相ローション、スプレー、粉末、ペースト特にフレ

キシブルペースト(特に、コーン/プレート構造で10分間測定した後に、25℃、200s^{-1}の剪断速度で0.1～40Pa.s程度の動粘度を有する)の形態を取ることができる。組成物は無水状、すなわち無水ペーストでもよい。

【０１３５】

当業者は、一方では使用する成分の性質、特にそれら成分のビヒクルへの溶解性、および他方では予定した組成物の応用分野を考慮に入れながら、一般的知識を基にして、適当な提供形態およびその調製方法を選択することが可能である。

【０１３６】

本発明による組成物は、メイクアップ組成物、特にファンデーション、ブラッシャー、アイシャドーなどの肌色製品;口紅またはリップケア製品などのリップ製品;コンシーラー製品;ブラッシャー、マスカラまたはアイライナー;まゆ毛メイクアップ製品、リップペンシルまたはアイペンシル;ネイルワニスまたはネイルケア製品などのネイル用製品;ボディメイクアップ製品;またはヘアーメイクアップ製品(髪用マスカラまたはラッカー)であることができる。

【０１３７】

本発明による組成物は、顔、首、手または身体の皮膚を保護またはケアするための組成物、特に皮膚につやを与えることを可能にする抗シワ組成物または抗疲労組成物、または保湿もしくはトリートメント組成物;または抗日光もしくは人工日焼け組成物であることができる。

【０１３８】

本発明による組成物は、また、ヘア製品、特にヘアスタイルまたは髪の形状を維持するためのヘア製品であることもできる。ヘア組成物は、好ましくは、シャンプー、ゲル、セットローション、スタイリングローション、ラッカーまたはスプレーなどの固定組成物およびスタイリング組成物である。ローションは、組成物の気化状形態または泡状形態での組成物の応用に備え、各種の形態、特にスプレーディスペンサー、ポンプフラスコ、またはエアゾール容器中に包装できる。この種の包装形態は、例えば、毛髪を固定または手入れするためのスプレーまたはムースを得ることが希望である場合に参考になる。

【０１３９】

本発明による組成物は、有利には、メイクアップ組成物、特にファンデーションまたは口紅である。

【０１４０】

本発明は、さらに、該物質に前に規定した化粧用組成物を塗布することを含む、ケラチン物質、特に身体または顔の皮膚、唇、爪、ヘアおよび/またはまつ毛をメイクアップまたはケアするための化粧方法を提供する。

【０１４１】

特に、本発明は、該物質に前に規定した化粧ファンデーション組成物または口紅組成物を塗布することを含む、顔の皮膚および/または唇をメイクアップする化粧方法を提供する。

【０１４２】

後に続く実施例中で本発明をより詳細に説明する。

【０１４３】

動的貯蔵弾性率E'の測定方法

動的貯蔵弾性率E'は、DMTA(動力学温度分析)によって測定される。

【０１４４】

E'を測定するために、厚さが約250±50μm、幅が5mm、長さが10mmのポリマーフィルム試料について、23℃、相対湿度55～55%で4日間乾燥した後に、TA InstrumentsのDMTA装置(DMA2980型)を使用して粘弾性測定試験を実施する。この試料に引張応力をかける。試料は、1Hzの周波数で±8μmの正弦変位を重ねた弱い静的力(0.1N)を受ける。従って、影響は変形の程度が小さい線形場で起こる。この引張張力は、その試料について、1分当たり3℃の温度変化で-150℃から+200℃まで変化する温度で付加される。

【０１４５】
次いで、DMAを使用し、供試ポリマーの複合弾性率E^*=E'+iE(ここでE'は動的貯蔵弾性率を意味し、Eは動的損失弾性率を意味する)を測定する。
【０１４６】
22℃における複合弾性率の値は、周波数1Hzでの動的貯蔵弾性率E'を導くのに使用される。
【実施例１】
【０１４７】
中心撹拌、窒素導入口、温度計および冷却器を備えた500ml反応器に、75gのヘプタンを仕込み90℃まで加熱する。
【０１４８】
次いで、次のもの、すなわち
- 供給流1:35gのアクリル酸イソボルニル、34gのメタクリル酸イソボルニルおよび1gのメタクリル酸アリルを1時間に渡って、
- 供給流2:1gのTrigonox 21Sおよび25gのヘプタンを48時間に渡って導入する。
【０１４９】
供給流1が終了したら、30gのアクリル酸2-エチルヘキシルを含む供給量3を2時間に渡って導入する。
【０１５０】
加熱を90℃で一定に維持する。供給流2を終えた後に、系を3時間、溶剤を還流した状態にする。
【０１５１】
120gのイソドデカンを添加し、次いで減圧下でヘプタンを留去し、固体含量が51%であるポリマーのイソドデカン溶液を得る。
- ガラス転移温度:10℃
- 弾性率の測定値:E'=64±3MPa
【実施例２】
【０１５２】
以下のものを含む無水ファンデーションを調製する(重量%)。

- ポリエチレンワックス	12%
- 揮発性シリコーンオイル	25%
- フェニルトリメチコン	20%
- ポリメチレンメタクリレート微小球	12%
- 実施例1からのポリマーの固体分が51%であるイソドデカン溶液	12%
- イソドデカン	残り100%まで

【０１５３】
ワックスを融解し、次いで、全体が澄明になったら撹拌しながらフェニルトリメチコンを添加し、さらにシリコーンオイル、その後、微小球、イソドデカンおよびポリマーを添加する。混合物を15分間均一化し、次いで、得られる組成物を注型し、放冷する。これにより無水ファンデーションが得られる。
【実施例３】
【０１５４】
以下のものを含む口紅を調製する。

- ポリエチレンワックス	15%
- 実施例1からのポリマーの固体分が51%であるイソドデカン溶液	20%
- 水素化ポリイソブテン(日本油脂のParleam)	25%
- 顔料	10%
- イソドデカン	残り100%まで

【０１５５】
得られる組成物は、次に続く唇に対する応用において良好な化粧品特性を示す。

【実施例４】

【０１５６】

以下を含むファンデーション組成物を調製する(重量%)。

A相

- セチルジメチコンコポリオール(GoldschmidtのAbil EM90)	3g
- コハク酸イソステアリルジグリセリル(CondeaのImwitor 780K)	0.6g
- 顔料(酸化鉄および酸化チタン)	10g
- ポリアミド粉末(ナイロン-12)	8g
- 実施例1のポリマーの固体分が51%であるイソドデカン溶液	17g
- 香料	十分な量
- イソドデカン	10g

B相

- 硫酸マグネシウム	0.7g
- 防腐剤	十分な量
- 水	残り100gまで

【０１５７】

得られる組成物は、良好な化粧品特性を示す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		テーマコード（参考）
A61K	***8/02***	***(2006.01)***	A61K 7/00	L	
A61K	***8/06***	***(2006.01)***	A61K 7/00	M	
A61K	***8/00***	***(2006.01)***	A61K 7/00	N	
A61Q	***1/04***	***(2006.01)***	A61K 7/00	R	
A61Q	***1/10***	***(2006.01)***	A61K 7/00	S	
A61Q	***1/12***	***(2006.01)***	A61K 7/025		
A61Q	***3/00***	***(2006.01)***	A61K 7/032		
A61Q	***5/00***	***(2006.01)***	A61K 7/035		
A61Q	***17/00***	***(2006.01)***	A61K 7/04		
A61K	***9/06***	***(2006.01)***	A61K 7/06		
A61K	***9/08***	***(2006.01)***	A61K 7/40		
A61K	***9/10***	***(2006.01)***	A61K 9/06		
A61K	***9/14***	***(2006.01)***	A61K 9/08		
A61K	***47/06***	***(2006.01)***	A61K 9/10		
A61K	***47/08***	***(2006.01)***	A61K 9/14		
A61K	***47/10***	***(2006.01)***	A61K 47/06		
A61K	***47/14***	***(2006.01)***	A61K 47/08		
A61K	***47/30***	***(2006.01)***	A61K 47/10		
A61K	***47/32***	***(2006.01)***	A61K 47/14		
A61K	***47/44***	***(2006.01)***	A61K 47/30		
A61K	***47/46***	***(2006.01)***	A61K 47/32		
			A61K 47/44		
			A61K 47/46		

Fターム(参考) 4C076 AA09 AA16 AA24 AA29 BB31 CC18 DD01 DD34 DD37 DD39 DD40 DD41 DD44 DD45 DD46 DD47 EE03 EE10 EE12 EE27 FF70

4C083 AA081 AA121 AA161 AB352 AC011 AC061 AC071 AC081 AC091 AC171 AC211 AC241 AC251 AC261 AC331 AC341 AC371 AC391 AC421 AC422 AD022 AD072 AD091 AD092 AD151 AD152 AD511 BB01 BB11 BB12 BB13 BB41 BB42 BB43 BB45 BB46 BB47 BB48 BB49 CC05 CC11 CC12 CC13 CC14 CC19 CC28 CC31 DD02 DD05 DD08 DD17 DD22 DD23 DD31 DD32 DD33 DD39 DD41 EE03 EE07 FF01

4J100 AB02T AB07T AC00T AD02T AD03T AE02T AE09T AG02T AG08T AJ01T AJ02T AJ08T AJ09T AK32T AL03Q AL03S AL03T AL04Q AL04S AL04T AL05T AL08P AL08Q AL08T AL09T AL11T AL75R AM14T AM21T AN02T AP07T BA04T BA05T BA08T BA16T BA31T BA56T BA67T BA77T BA80T BB01T BB18T BC03T BC04T BC08P BC08Q BC08T BC33T BC43T JA51 JA61

【外国語明細書】

Hyperbranched copolymer containing monomers of choice, composition comprising it, and cosmetic method

The present invention pertains to new hyperbranched copolymers and also to compositions, especially cosmetic or pharmaceutical compositions, and in particular topical dermatological compositions, comprising said copolymers; it also relates to the use of these copolymers especially in the field of making up and/or caring for keratin materials, and more particularly the skin of the body or of the face, and the lips.

Within the field of cosmetology a frequent aim is to have compositions available that allow a deposit, especially an adhesive or film-forming deposit, to be obtained on the keratin materials in question, such as the skin, lips, hair, eyelashes or nails.

In particular these compositions are able to provide colour (makeup or hair colouring compositions), gloss or mattness (skin makeup or care compositions), physical properties such as shaping (hair compositions, especially styling compositions), and properties of care or protection (care compositions, for example moisturizing or UV-protection compositions).

The aim is generally that the cosmetic deposit should have good persistence and staying power over time and also good adhesion to the substrate. In particular it is desirable for this deposit to be able to withstand mechanical attacks such as rubbing and transfer by contact with another object, and also to

withstand water, perspiration, tears, rain, sebum, and oils. This is particularly true in the makeup field, particularly in the sector of lipsticks, where there is a desire for prolonged colourfastness and gloss staying power, and for transfer resistance of the colour; within the sector of foundations, eyeshadows and powders, where there is a desire for the colour provided to be fast, with the mattness of the initial makeup being maintained for as long as possible despite the secretion of sebum and perspiration, and also for transfer resistance. Moreover, makeup compositions must be comfortable to wear and must not have too sticky a texture.

In order to reconcile the entirety of these properties, which are often mutually contradictory, within a single composition, it is possible to employ a blend of two or more polymers, very different in chemical nature, each polymer providing one of the desired characteristics. Nevertheless, the use of a blend of polymers having different chemical natures, not necessarily compatible with one another, may give rise to problems of separation within the composition.

The use of random polymers, for example of conventional acrylic polymers obtained by conventional free-radical polymerization by statistical mixing of monomers, does not allow these problems to be solved satisfactorily. The reason for this is that the random

polymers known in the prior art exhibit a dispersity in terms of composition of the polymeric chains, which also leads to separation of the polymers within the formula.

Also known are hyperbranched polymers, which have been proposed for use in hair cosmetology, in application WO 01/96429; these hyperbranched polymers are prepared from a first type of acrylic monomers and from branching monomers possessing two polymerizable functions with different reactivities, to give polymers comprising pendant allylic units, which can be polymerized subsequently in the presence of a second type of acrylic monomers.

However, the polymers described in this documents are soluble in aqueous media and are difficult to formulate in the lipophilic media that are generally employed in cosmetology, such as, in particular, oily media or solvents. Certain cosmetic makeup compositions, though, such as lipsticks and foundations, very generally comprise a fatty phase.

The aim of the present invention is to overcome the drawbacks of the prior art by providing new, specific hyperbranched copolymers which evade the problems of separation within the formula while at the same time allowing the desired cosmetic properties to be provided. Furthermore, these polymers are easy to formulate in the lipophilic media of cosmetic

compositions.

Specifically, surprisingly and unexpectedly, the Applicant has now found that certain hyperbranched polymers, meeting very specific imperatives in terms of composition, allow the requirements indicated above to be fully satisfied.

The present invention accordingly first provides a hyperbranched copolymer comprising at least two, especially three, polymeric branches, each of which contains at least one at least trifunctional branch point, different from and independent of one another, characterized in that a first branch contains at least one first monomer of choice, selected from the group consisting of isobornyl acrylate, isobornyl methacrylate, isobutyl acrylate, isobutyl methacrylate and 2-ethylhexyl acrylate, and in that at least one second branch contains at least one second monomer of choice, identical to or different from said first monomer, and selected from said group.

The invention further provides a cosmetic or pharmaceutical composition, in particular a dermatological composition, comprising said copolymer.

The polymers according to the invention have the advantage of allowing a film to be obtained which is particularly flexible and not at all sticky.

"Hyperbranched polymers" in the sense of the invention may be defined as being polymers containing

at least two, especially three, polymeric branches, forming either the main branch or a secondary branch, and each containing at least one at least trifunctional branch point, different and independent, and which is able to form at least two at least trifunctional branch points, different from and independent of one another. Each branch point is preferably arranged in the interior of at least one chain.

The branches are preferably connected to one another by a polyfunctional compound, especially a compound as defined later or in the description, which preferably has different reactivities.

In the sense of the present invention the term "trifunctional branch point" refers to the junction point between three polymer branches, of which at least two branches are different in chemical constitution and/or structure. For example, certain branches may be hydrophilic, i.e. may predominantly contain hydrophilic monomers, and other branches may be hydrophobic, i.e., may predominantly contain hydrophobic monomers. Further branches may additionally form a random polymer or a block polymer.

Similarly, the term "at least trifunctional branch" refers to the junction points between at least three polymeric branches, for example n polymeric branches, of which n-1 branches at least are different in chemical constitution and/or structure.

The term "chain interior" refers to the atoms situated within the polymeric chain, to the exclusion of the atoms forming the two ends of this chain.

A "main branch" is the branch or polymeric sequence containing the greatest percentage by weight of monomer(s).

Branches which are not main branches are called "secondary branches".

The definition in accordance with the invention of the concept of "hyperbranched polymer" does not encompass, in particular:

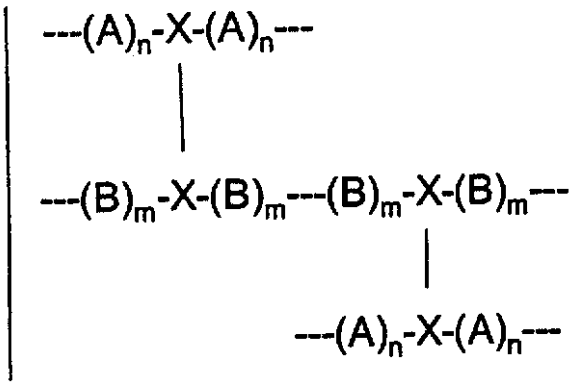
- branched or graft polymers, i.e. polymers composed of a main chain having multiple trifunctional branch points from each of which a linear side-chain emanates, it being possible for the side-chains to be composed of one or more blocks, these side-chains being identical or different in nature to or from the main chain, such as, for example, those described in document EP815848, relating to copolymers having a carbon/fluorine skeleton with a Tg of between 0 and 30°C and to rigid grafts having a Tg of more than 25°C, or in document WO 97/35541, relating to copolymers having a rigid, hydrophilic vinyl/acrylic skeleton and flexible, hydrophobic grafts;
- comb polymers (specific case of graft polymers), i.e. polymers composed of a main chain having multiple trifunctional branch points from each of which a linear

side-chain emanates (Glossary of basic terms in polymer science/IUPAC/1996), the branch points being situated at regular intervals;

- star polymers, i.e. those polymers all of whose branch points are located at a single point.

In the context of the present invention preference is given to hyperbranched polymers containing at least two polymeric branches, forming either the main branch or a secondary branch, and each comprising at least one trifunctional branch point, different from and independent of one another, which may form at least two trifunctional branch points, different from and independent of one another, each branch point being arranged preferably in the interior of at least one chain.

Without being tied by the present illustration, the copolymers according to the invention may be considered as capable of illustration by the following scheme:



in which A and B represent the monomers of choice and/or additional monomers, as defined below, m and n

being their degree of polymerization, and X represents the trifunctional branching point which is present on each of the branches and may originate from a polyfunctional compound as defined below.

The copolymers according to the invention have the advantage, for at least some of them, of being easy to employ in organic cosmetic media, especially media comprising lipophilic solvents and/or cosmetic oils, while retaining advantageous rheological properties.

In particular, the copolymers according to the invention exhibit good solubility in solvents, particularly lipophilic solvents, and/or in cosmetic oils.

It is recalled that by a polymer "soluble" in a medium is meant a polymer which does not form a precipitate but advantageously forms a clear solution in said medium at 25°C.

Advantageously the copolymer according to the invention is soluble at a concentration of at least 3% by weight in isododecane at 25°C and 1 atm, preferably in a concentration of at least 5% by weight, or even at least 10% by weight.

The copolymers according to the invention are therefore hyperbranched copolymers, i.e. copolymers containing at least two, especially at least three, polymeric branches, which can form either the main

branch or a secondary branch, and each containing at least one at least trifunctional branch point different from and independent of one another, especially so as to form at least two at least trifunctional branch points, different from and independent of one another.

Advantageously the hyperbranched copolymers according to the invention contain units derived from one or more ethylenic monomers capable in particular of undergoing free-radical polymerization, to form branches of said polymer, it being possible for each branch to be in the form of a polymeric sequence of homopolymer kind or of random, alternating, block or gradient copolymer kind; preferably each branch is in the form of a homopolymer or of a linear random copolymer.

The copolymers according to the invention contain at least one first branch or polymeric sequence containing at least one first monomer of choice, and at least one second sequence (or second branch) containing at least one second monomer of choice, which may be identical to or different from said first monomer of choice.

By "monomer of choice" is meant, in the present invention, monomers selected from the following list: isobornyl acrylate, isobornyl methacrylate, isobutyl acrylate, isobutyl methacrylate and 2-ethylhexyl acrylate.

Each branch or sequence may of course comprise a mixture of monomers of choice, it being possible for each branch to have a different chemical composition and/or structure.

Preference is given very particularly to copolymers in which the main branch is in the form of a homopolymer or random copolymer containing 80%-100% by weight, preferably 100% by weight, relative to the weight of the branch, of monomer(s) of choice.

Preference is also given to copolymers in which the secondary branch or branch(es) are in the form of a homopolymer or a random copolymer containing 80%-100% by weight, preferably 100% by weight, relative to the weight of the branch, of one or more monomers of choice.

The copolymer according to the invention may therefore contain a first branch which will contain a first monomer of choice, or else a mixture of at least two monomers of choice, or even of three monomers of choice, or else a mixture of one or two monomers of choice with one or more additional monomers as defined below.

The copolymer according to the invention may also contain at least one second branch which may contain a monomer of choice which is different from said first monomer of choice or identical to said first monomer of choice, which may also be alone or in a

mixture with one or more other monomers of choice, and/or with one or more additional monomers as defined below.

Generally speaking, the total amount of monomers selected from the monomers of choice in the final copolymer is preferably between 50% and 100% by weight, especially from 60% to 98% by weight, or even from 70% to 97% by weight, more preferably from 80% to 96% by weight, preferentially from 90% to 95% by weight, of monomers of choice relative to the total weight of monomers present in the final copolymer.

The copolymer according to the invention may contain in particular 25% to 75% by weight, for example 30% to 70% by weight, of a first monomer of choice, which is present in a first branch, and 25% to 75% by weight, in particular 30% to 70% by weight, of a second monomer of choice, which may be present in the same branch or in another branch, the percentages being given relative to the total weight of monomers present in the final copolymer.

It may further contain, optionally, from 1% to 40% by weight, especially from 5% to 30% by weight, or even from 10% to 25% by weight, relative to the weight of the final copolymer, of a third monomer selected from the monomers of choice, the percentages being given relative to the total weight of monomers present in the final copolymer.

Preference is given very particularly to copolymers comprising - irrespective of whether in the same branch or in different branches - the following monomer combinations:

- isobornyl acrylate and isobornyl methacrylate;
- isobornyl acrylate and isobutyl acrylate;
- isobornyl acrylate and isobutyl methacrylate;
- isobornyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate;
- isobornyl methacrylate and isobutyl acrylate;
- isobornyl methacrylate and isobutyl methacrylate;
- isobornyl methacrylate and 2-ethylhexyl acrylate;
- isobornyl acrylate, isobornyl methacrylate and 2-ethylhexyl acrylate;
- isobornyl acrylate, isobornyl methacrylate and isobutyl acrylate;
- isobornyl acrylate, isobutyl methacrylate and 2-ethylhexyl acrylate;
- isobornyl acrylate, isobutyl methacrylate and isobutyl acrylate; and
- isobornyl methacrylate, isobutyl methacrylate and isobutyl acrylate.

Very preferentially mention may be made of the copolymers comprising:

- isobornyl acrylate in the main branches and isobutyl acrylate in the secondary branches;
- isobornyl acrylate in the main branches and 2-ethylhexyl acrylate in the secondary branches;

- isobornyl methacrylate in the main branches and isobutyl acrylate in the secondary branches;
- isobornyl methacrylate in the main branches and 2-ethylhexyl acrylate in the secondary branches;
- isobornyl acrylate and isobornyl methacrylate in the main branches and isobutyl acrylate in the secondary branches;
- isobornyl acrylate and isobornyl methacrylate in the main branches and 2-ethylhexyl acrylate in the secondary branches;
- isobornyl acrylate and isobutyl methacrylate in the main branches and isobutyl acrylate in the secondary branches;
- isobornyl acrylate and isobutyl methacrylate in the main branches and 2-ethylhexyl acrylate in the secondary branches;
- isobornyl methacrylate and isobutyl methacrylate in the main branches and isobutyl acrylate in the secondary branches; or
- isobornyl methacrylate and isobutyl methacrylate in the main branches and 2-ethylhexyl acrylate in the secondary branches.

The copolymer according to the invention may further comprise at least one additional monomer other than those selected from the monomers of choice.

This additional monomer, or mixture of additional monomers, may be present in an amount from 0

to 50% by weight, in particular from 2% to 40% by weight, or even from 3% to 30% by weight, more preferably from 4% to 20% by weight, preferentially from 5% to 10% by weight, relative to the total weight of monomers present in the final copolymer.

This or these additional monomer(s) may be selected, alone or in a mixture, from the following monomers, and also their salts, with the exception, of course, of the abovementioned monomers of choice:

-(i) (meth)acrylates of formula CH_2=CHCOOR or CH_2=C(CH_3)COOR in which R represents:

- a linear or branched alkyl group containing 1 to 30 carbon atoms, in which there is or are optionally intercalated one or more heteroatoms selected from O, N, S and P, and/or it being possible for said alkyl group to be optionally substituted by one or more substituents selected from -OH, halogen atoms (Cl, Br, I and F), groups -NR4R5, where R4 and R5, which are identical or different, represent hydrogen or a C1 to C6 linear or branched alkyl group or a phenyl group; and/or polyoxyalkylene groups, especially polyoxyethylene and/or polyoxypropylene, said polyoxyalkylene group consisting of the repetition of 5 to 30 oxyalkylene units;

- a C3 to C12 cycloalkyl group, said cycloalkyl group being able to contain, in its chain, one or more heteroatoms selected from O, N, S and/or P, and/or to

be optionally substituted by one or more substituents selected from -OH and halogen atoms (Cl, Br, I and F);

- a C4 to 20 aryl or C5 to C30 aralkyl group (with a C1 to C8 alkyl group);

in particular R may be a methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, tert-butyl, hexyl, ethylhexyl, octyl, lauryl, isooctyl, isodecyl, dodecyl, cyclohexyl, t-butylcyclohexyl, stearyl, 2-ethylperfluorohexyl, 2-hydroxyethyl, 2-hydroxybutyl, 2-hydroxypropyl, methoxyethyl, ethoxyethyl, methoxypropyl, isobornyl, phenyl, 2-phenylethyl, t-butylbenzyl, benzyl, furfurylmethyl or tetrahydrofurfurylmethyl group, a methoxy-polyoxyethylene (or POE-methyl) group; a POE-behenyl or trifluoroethyl group; or a dimethylaminoethyl, diethylaminoethyl or dimethylaminopropyl group;

-(ii) (meth)acrylamides of formula CH_2=CHCONR4R5 or CH_2=C(CH_3)CONR4R5

in which R4 and R5, which are identical or different, represent a hydrogen atom or:

a) a linear or branched alkyl group containing 1 to 18 carbon atoms, in which there is or are optionally intercalated one or more heteroatoms selected from O, N, S and P; it being possible additionally for said alkyl group to be optionally substituted by one or more substituents selected from hydroxyl groups, halogen atoms (Cl, Br, I and F) and groups Si(R4R5), in which

R4 and R5, which are identical or different, represent a C1 to C6 alkyl group or a phenyl group; and in particular a methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, tert-butyl, hexyl, isohexyl, cyclohexyl, ethylhexyl, octyl, isooctyl, decyl, isodecyl, cyclodecyl, dodecyl, cyclododecyl, isononyl, lauryl, t-butylcyclohexyl or stearyl group; a 2-ethylperfluorohexyl group; or a C1-4 hydroxyalkyl group such as 2-hydroxyethyl, 2-hydroxybutyl and 2-hydroxypropyl; or a C1-4 alkoxy-C1-4 alkyl group such as methoxyethyl, ethoxyethyl and methoxypropyl,

b) a C3 to C12 cycloalkyl group, such as the isobornyl group, or a heterocycloalkyl group (with alkyl of 1 to 4 carbon atoms), such as furfurylmethyl or tetrahydrofurfurylmethyl,

c) a C4 to C20 aryl group such as the phenyl group, or

d) a C5 to C30 aralkyl group (with a C1 to C8 alkyl group) such as 2-phenylethyl, t-butylbenzyl or benzyl;

-(iii) ethylenically unsaturated monomers containing at least one carboxylic, phosphoric or sulphonic acid or anhydride function, such as, for example, acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, maleic anhydride, itaconic acid, fumaric acid, maleic acid, styrenesulphonic acid, vinylbenzoic acid, vinylphosphoric acid or acrylamidopropanesulphonic acid; and the salts thereof;

-(iv) vinyl ethers of formula $R6O-CH=CH_2$ or vinyl esters

of formula R6-COO-CH=CH_2

in which R6 represents a linear or branched alkyl group containing 1 to 22 carbon atoms or a cyclic alkyl group containing 3 to 6 carbon atoms and/or an aromatic group, for example of benzene, anthracene or naphthalene type;

-(v) vinyl compounds of formulae CH_2=CH-R9, CH_2=CH-CH_2-R9 or CH_2=C(CH_3)=CH_2-R9

in which R9 is a hydroxyl, halogen (Cl or F) or NH_2 group or a group OR10 in which R10 represents a phenyl group or a C1 to C12 alkyl group (the monomer is a vinyl or allyl ether); an acetamide group ($NHCOCH_3$); a group OCOR11 in which R11 represents an alkyl group of 2 to 12 carbons which is linear or branched (the monomer is a vinyl or allyl ester); or a group selected from:

- a linear or branched alkyl group of 1 to 18 carbon atoms, in which there is or are optionally intercalated one or more heteroatoms selected from O, N, S and P, it being possible for said alkyl group additionally to be optionally substituted by one or more substituents selected from hydroxyl groups, halogen atoms (Cl, Br, I and F) and groups Si(R4R5), in which R4 and R5, which are identical or different, represent a C1 to C6 alkyl group or a phenyl group;

- a C3 to C12 cycloalkyl group such as isobornyl or cyclohexane,

- a C3 to C20 aryl group such as phenyl,

- a C4 to C30 aralkyl group (with a C1 to C8 alkyl group) such as 2-phenylethyl or benzyl,

- a 4- to 12-membered heterocyclic group containing one or more heteroatoms selected from O, N and S, the ring being aromatic or non-aromatic, and

- a heterocycloalkyl group (with an alkyl of 1 to 4 C), such as furfurylmethyl or tetrahydrofurfurylmethyl;

-(vi) styrene and its derivatives, particularly such as methylstyrene, chlorostyrene or chloromethylstyrene;

-(vii) ethylenically unsaturated monomers containing one or more silicon atoms, such as methacryloyloxypropyltrimethoxysiloxane and methacryloyloxypropyltris(trimethylsiloxy)silane;

- and also their salts, and mixtures thereof.

Among these additional monomers mention may be made very particularly of methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, t-butyl, cyclohexyl, methoxyethyl, ethoxyethyl, trifluoroethyl, dimethylaminoethyl, diethylaminoethyl, 2-hydroxypropyl and 2-hydroxyethyl (meth)acrylates; acrylic acid, methacrylic acid, (meth)acrylamide, methacryloyloxypropyltrimethoxysilane, methacryloyloxypropyltris(trimethylsiloxy)silane; and also their salts; and mixtures thereof.

As additional monomers it is also possible to employ carbon or silicone macromonomers having at least one polymerizable end group. This is any polymer, in

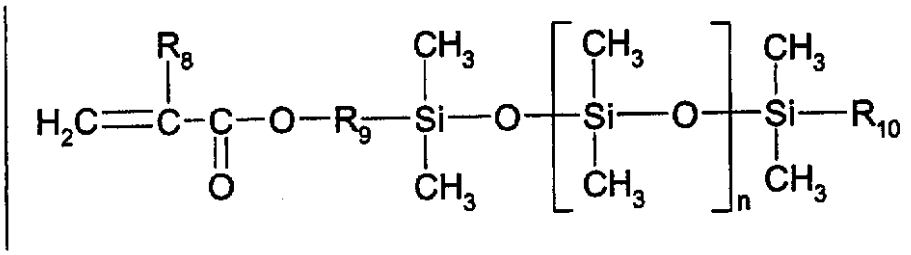
particular an oligomer, containing at only one of its ends an end group, in particular a polymerizable end group, which during the polymerization reaction is capable of reacting with the monomers in question to form the side-chains of the polymer; said end group may advantageously be an ethylenically unsaturated group capable of undergoing free-radical polymerization with the monomers making up the skeleton. Said macromonomer allows the side-chains of the copolymer to be formed. The polymerizable group of the macromonomer may advantageously be an ethylenically unsaturated group capable of undergoing free-radical polymerization. Said polymerizable end group may in particular be a vinyl or (meth)acrylate group. Among the additional macromonomers which can be employed mention may be made in particular of the following, alone or in a mixture, and also their salts:

-(i) linear or branched C8-C22 alkyl (meth)acrylate homopolymers and copolymers having a polymerizable end group selected from vinyl or (meth)acrylate groups, among which mention may be made of poly(2-ethylhexyl acrylate) macromonomers having a mono(meth)acrylate end group; poly(dodecyl acrylate) or poly(dodecyl methacrylate) macromonomers having a mono(meth)acrylate end group; and poly(stearyl acrylate) or poly(stearyl methacrylate) macromonomers having a mono(meth)acrylate end group. Macromonomers of this kind are described in

particular in patents EP895467 and EP96459.

-(ii) polyolefins having an ethylenically unsaturated end group, especially those having a (meth)acrylate end group. As examples of such polyolefins mention may be made in particular of the following macromonomers, on the understanding that they have a (meth)acrylate end group: polyethylene macromonomers, polypropylene macromonomers, polyethylene/polypropylene copolymer macromonomers, polyethylene/polybutylene copolymer macromonomers, polyisobutylene macromonomers; polybutadiene macromonomers; polyisoprene macromonomers; and poly(ethylene/butylene)-polyisoprene macromonomers. Macromonomers of this kind are described in particular in US 5,625,005, which mentions ethylene/butylene and ethylene/propylene macromonomers having a (meth)acrylate reactive end group. Mention may be made in particular of poly(ethylene/butylene) methacrylate, such as that sold under the name Kraton Liquid L-1253 by Kraton Polymers.

-(iii) polydimethylsiloxanes having a mono(meth)-acrylate end group, and especially those of formula (IIa) below:



(IIa)

in which:

- R_8 denotes a hydrogen atom or a methyl group; preferably a methyl group;
- R_9 denotes a linear or branched, preferably linear, divalent hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms and optionally containing one or two ether bonds -O-; preferably ethylene, propylene or butylene;
- R_{10} denotes a linear or branched alkyl group having 1 to 10 carbon atoms, in particular 2 to 8 carbon atoms; preferably methyl, ethyl, propyl, butyl or pentyl;
- n denotes an integer ranging from 1 to 300, preferably ranging from 3 to 200 and preferentially ranging from 5 to 100.

As silicone macromonomers mention may be made in particular of monomethacryloyloxypropylpoly-dimethylsiloxanes, such as those sold under the name PS560-K6 by UCT (United Chemical Technologies Inc.) or under the name MCR-M17 by Gelest Inc.

Among the salts, mention may be made of those obtained by neutralizing acid groups using mineral bases such as LiOH, NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, NH_4OH or $Zn(OH)_2$; or by an organic base such as a primary, secondary or tertiary alkylamine, especially triethylamine or butylamine. This primary, secondary, or tertiary alkylamine may contain one or more nitrogen and/or oxygen atoms and may therefore include, for example, one or more alcohol functions; mention may be made in particular of 2-amino-2-methylpropanol,

triethanolamine and 2-dimethylaminopropanol. Mention may also be made of lysine or 3-(dimethylamino)propylamine.

Mention may also be made of the salts of mineral acids, such as sulphuric acid, hydrochloric acid, hydrobromic acid, hydriodic acid, phosphoric acid and boric acid. Mention may also be made of the salts of organic acids, which may contain one or more carboxylic, sulphonic or phosphoric acid groups. These may be linear, branched or cyclic aliphatic acids or else aromatic acids. These acids may further contain one or more heteroatoms selected from O and N, in the form for example of hydroxyl groups. Mention may be made in particular of propionic acid, acetic acid, terephthalic acid, citric acid and tartaric acid.

Preferably the copolymer according to the invention comprises at least one "high-Tg" branch or polymeric sequence, i.e. a branch or sequence having a Tg greater than or equal to 20°C, especially between 20°C and 150°C inclusive, particularly between 30 and 120°C, more particularly between 40°C and 100°C.

This branch is preferably present in an amount greater than or equal to 50%, especially from 55% to 95%, preferentially from 60% to 90% by weight, relative to the total weight of the polymer.

Likewise preferably the copolymer according to the invention comprises at least one "low-Tg" branch

or sequence, i.e. a branch or sequence having a Tg of strictly lower than 20°C, i.e. between -150°C and 19°C, in other words between -100°C and 0°C, more particularly between -80°C and -5°C, or even between -70°C and -10°C.

This branch is preferably present in an amount less than 50%, especially from 5% to 45%, preferentially from 10% to 40% by weight, relative to the total weight of the polymer.

Preferably the "high-Tg" branch contains essentially "high-Tg" monomers as defined below, which may be present in a proportion of 30% to 100% by weight, especially 40% to 95% by weight, more preferably from 50% to 90% by weight, relative to the total weight of said branch.

Similarly, the "low-Tg" branch contains essentially "low-Tg" monomers as defined below, which may be present in a proportion of 30% to 100% by weight, especially 40% to 95% by weight, more preferably from 50% to 90% by weight, relative to the total weight of said branch.

It should be noted that very particular preference is given to copolymers in which the main branch is "high-Tg" and at least one of the secondary branches is "low-Tg".

Furthermore, the copolymers according to the invention preferably comprise at least one "high-Tg"

monomer, i.e. a monomer having a Tg greater than or equal to 20°C, especially between 20 and 150°C, better still between 30 and 120°C, and better still between 40 and 100°C, or a mixture of such monomers.

This or these "high-Tg" monomers may be selected from the monomers of choice and/or from the additional monomers.

The "high-Tg" monomer or monomers may be present in a proportion of 40% to 100% by weight, especially 50% to 80% by weight, more preferably 55% to 70% by weight, relative to the total weight of monomers present in the copolymer.

The copolymers according to the invention may therefore likewise contain at least one "low-Tg" monomer, i.e. a monomer having a Tg strictly less than 20°C, especially between -150 and 19°C, more particularly between -100 and 0°C, better still between -80 and -5°C, or even between -70°C and -10°C, or a mixture of such monomers, said monomer or monomers hence being able to be present in a proportion of 0 to 60% by weight, especially from 20% to 50% by weight, more preferably from 30% to 45% by weight, relative to the total weight of monomers present in the copolymer.

These "low-Tg" monomers may be selected from the monomers of choice and/or from the additional monomers.

By way of information it is noted that

isobornyl acrylate has a Tg of 94°C, isobornyl methacrylate a Tg of 110°C, and isobutyl methacrylate a Tg of 53°C, and they are all therefore "high-Tg" monomers, with a Tg of more than 20°C, whereas isobutyl acrylate has a Tg of -24°C and 2-ethylhexyl acrylate has a Tg of -50°C, and they are therefore "low-Tg" monomers, with a Tg less than 20°C.

In the present description the expression "Tg monomer" denotes those monomers whose homopolymer has such a Tg. In the present invention the Tg (or glass transition temperatures) are theoretical Tg determined from the theoretical Tg of the constituent monomers of each of the sequences, and may be found in a reference manual such as the Polymer Handbook, 3rd ed. 1989, John Wiley, in accordance with the following relationship, known as Fox's law:

$$\frac{1}{Tg} = \sum_i \left(\frac{\omega i}{Tgi}\right)$$

ω_i being the mass fraction of the monomer i in the sequence in question and Tgi being the glass transition temperature of the homopolymer of the monomer i (in kelvins).

Preferentially the copolymer according to the invention contains one or more lipophilic monomers, which may be selected from the monomers of choice and/or from the additional monomers, and which may be present in a proportion of 40% to 100% by weight, especially 50% to 80% by weight, more preferably 55% to

70% by weight, relative to the total weight of monomers present in the copolymer.

The copolymer according to the invention may therefore contain one or more hydrophilic monomers, which may be selected from the monomers of choice and/or from the additional monomers and which may be present in a proportion of 0 to 60% by weight, especially 20% to 50% by weight, more preferably 30% to 45% by weight, relative to the total weight of monomers present in the copolymer.

The copolymer according to the invention preferably contains 100% by weight of lipophilic monomers, which may be selected from the monomers of choice and/or from the additional monomers.

It should be noted that very particular preference is given to copolymers in which the main branch is lipophilic, and further preference to those for which the entirety of the branches, both main and secondary, are lipophilic.

By way of information it will be noted that isobornyl acrylate, isobornyl methacrylate, isobutyl methacrylate, isobutyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate are very particularly lipophilic.

In the present invention a lipophilic monomer means any non-hydrophilic monomer.

A hydrophilic monomer means any monomer whose homopolymer is water-soluble, i.e. does not form a

precipitate, but instead forms, advantageously, a clear solution, in water, at 25°C, at 1 atm and at a concentration of at least 1% by weight.

The skilled person will be able to select the monomers and their amounts as a function of the desired result, based on his or her general knowledge, particularly on the relative reactivity of each monomer, on its Tg and on its lipophilicity. Very particularly he or she will select the monomers and their amount, and also the solvent medium, so as to give a copolymer which is soluble in said solvent medium.

It will be noted, however, that, when the copolymer according to the invention contains acrylic acid and/or methacrylic acid, this or these monomer(s) is/are preferably present in a maximum amount of 20% by weight, especially an amount less than 15% by weight, or even less than 10% by weight, relative to the total weight of monomers present in the copolymer, so as to preserve its lipophilicity to the final copolymer.

Preferably the number-average molecular mass of the copolymer according to the invention is between 2000 g/mol and 1 500 000 g/mol, especially between 5500 g/mol and 1 000 000 g/mol, and more preferably between 6000 g/mol and 900 000 g/mol.

The weight-average (Mw) and number-average (Mn) molecular masses are determined by liquid gel-permeation chromatography (GPC), with THF as eluent, a

calibration curve drawn up with linear polystyrene standards, and a refractometric detector.

The hyperbranched copolymers according to the invention may be obtained from polymerization processes which are themselves known to the person skilled in the art.

Mention may be made very particularly of a process comprising at least one step consisting of a free-radical polymerization in the presence of a polyfunctional compound.

Thus it is possible to react:

- the ethylenic monomer or monomers envisaged for forming the copolymer, or preferably some of them, namely the monomer or monomers of choice and/or additional monomer or monomers, as defined above; and
- at least one polyfunctional compound, i.e. a compound containing at least two polymerizable functional groups or unsaturations, this compound also being called a "chain extender" and defined below.

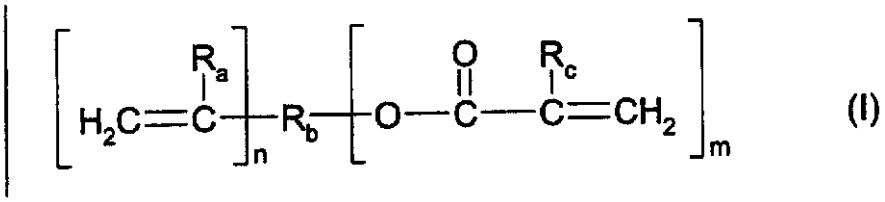
The reaction can be performed in two steps, the first step consisting in copolymerizing the monomers envisaged for forming the main branch, in the presence of a small amount of polyfunctional compound; preferably, the reactivity of the functional groups of said polyfunctional compound is such that the monomers envisaged for forming the main branch will react preferentially with a first functional group, leaving

at least one of the other functional groups unreacted.

In a second step, the monomers capable of forming the other branches can be added, and will react preferentially with the unreacted functional group of the polyfunctional compound, so as to form the hyperbranched copolymer. In this second step it is possible to add further polyfunctional compound.

Preferentially the functions of the polyfunctional compound exhibit different reactivities. For example, the polyfunctional compound may include a (meth)acrylate function, which will polymerize rapidly, and an allylic function, which will polymerize more slowly.

As an example of a polyfunctional compound mention may be made in particular of the compounds of formula (I) below:



(I)

in which:

- R_a and R_c are selected independently of one another from hydrogen or linear or branched alkyl radicals having 1 to 22 carbon atoms, especially 1 to 3 carbon atoms; preferably R_a may be a hydrogen atom; preferably R_c may be a methyl radical;
- R_b is a linear or branched divalent alkylene group having 1 to 22 carbon atoms, or a divalent

cycloalkylene group having 3 to 6 carbon atoms, or a divalent arylene group having 6 to 18 carbon atoms, or a divalent alkarylene group having 7 to 24 carbon atoms; preferably R_b is a methylene group;

- m and n independently of one another are 1, 2, 3 or 4 and are such that the sum m+n is greater than or equal to 2; preferably m=n=1.

As a polyfunctional compound or chain extender very particular preference is given to allyl (meth)acrylates, and more preferably to allyl methacrylate.

Said polyfunctional compound may be used in an amount 0.05% to 15% by weight, better still from 0.1% to 10% by weight, and preferentially from 0.5% to 5% by weight of compound relative to the total weight of the final copolymer.

The invention accordingly further provides a copolymer obtainable by a process comprising:

- a first step comprising the free-radical polymerization in the presence of at least one polyfunctional compound containing at least two polymerizable functional groups, some of the monomers envisaged, selected from the monomer or monomers of choice and/or the additional monomer or monomers, as defined above; and
- a second step comprising the free-radical polymerization of the envisaged monomers, selected from

the monomer or monomers of choice and/or the additional monomer or monomers, as defined above, optionally in the presence of a polyfunctional compound.

Hyperbranched copolymers may also be synthesized by reacting:

- the free-radically polymerizable ethylenic monomer or monomers envisaged, and
- compounds containing at least one unsaturation and at least one site capable of initiating the polymerization, following activation by temperature, by UV radiation or by any mechanism other than that of polymerization of the unsaturation; these compounds therefore contain both a site capable of promoting chain propagation, i.e. a site containing a double bond, and a site A capable of initiating the chains.

This method is called "self-condensing vinyl polymerization". It is described in the work "Chimie et physico-chimie des polymères" M. Fontanille, Y. Gnanou (publ. Dunod) 2002, page 368.

To form hyperbranched polymers the unsaturations and/or the site A capable of initiating the chains may be capable of reacting according to a mechanism of controlled free-radical polymerization, in particular according to a process of atom-transfer radical polymerization (ATRP), described in particular in Macromolecules 2002, 35, pp. 1146-48, Jho JY and Yoo SH; or else in Polym. Prepr. 1996, 37(2), 413-14; or

else Matyjaszewski "Progress in polymer science" 26 (3), 337-77, 2001, Annex 2.2; Chem. review 2001, 101/12,3737; Mueller "Macromolecules" 34/18, 62026-13, 2001.

Generally speaking, atom-transfer free-radical polymerization takes place by polymerization of one or more free-radically polymerizable monomers in the presence:

- of an initiator having at least one transferable halogen atom,
- of a compound containing a transition metal capable of participating in a reduction step with the initiator and a "dormant" polymeric chain;
- and of a ligand selectable from compounds containing a nitrogen (N), oxygen (O), phosphorus (P) or sulphur (S) atom and capable of undergoing coordination via a bond to said compound containing a transition metal.

This process is described in particular in application WO 97/18247 and in the article by Matyjasezwski *et al.* published in *JACS*, 117, page 5641 (1995). The halogen atom is preferably a chlorine or bromine atom.

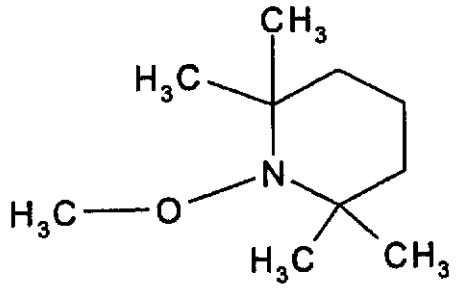
In this case, the site A capable of initiating the chains will be able to be, for example, R1-Cl, with R1 = benzene, $OCOCH(CH_3)$-.

Among the other processes which can be used mention may be made of the nitroxides method, described

for example in *Chem. review 2001, 101(12), p. 3681*. The technique of free-radical polymerization by reaction with a nitroxide consists in blocking the growing free-radical species in the form of a bond of type C-O NR1R2, where R1 and R2 independently of one another may be an alkyl radical having 2 to 30 carbon atoms, or together forming, with the nitrogen atom, a ring having 4 to 20 carbon atoms, such as a 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl ring, for example.

This polymerization technique is described in particular in the articles "Synthesis of nitroxy-functionalized polybutadiene by anionic polymerization using a nitroxy-functionalized terminator", published in *Macromolecules* 1997, volume 30, pp. 4238-42, and "Macromolecular engineering via living free radical polymerizations", published in *Macromol. Chem. Phys.* 1998, vol. 199, pp. 923-35, or else in the application WO-A-99/03894.

In this case, the site A capable of initiating the chains will be able to be, for example, of formula:



It is also possible to employ the anionic polymerization method described for example in Chem.

Review 2001, 101/12, p. 3787, and also the cationic polymerization method described for example by Charleux et al. in Advances in Polymer Science 142, pp. 1-69, 1999.

The copolymers according to the invention have the advantage of being readily employable in organic cosmetic media, particularly those of oily or lipophilic solvent type, while retaining advantageous rheological properties.

The copolymers may be present in the cosmetic or pharmaceutical compositions, especially topical dermatological compositions, in an amount of 0.1% to 95% by weight, preferably 0.5% to 90% by weight, especially 1% to 80% by weight, or even 5%-70% by weight, relative to the total weight of the composition.

The copolymers may be present in the composition in dissolved form, for example in a cosmetic organic solvent or a cosmetic oil. Indeed it has been noted that the copolymers according to the invention are very particularly soluble therein and that they can be employed therein while retaining advantageous rheological properties.

The cosmetic or pharmaceutical compositions, especially dermatological compositions, according to the invention comprise, in addition to said copolymers, a physiologically acceptable medium, in particular a cosmetically or dermatologically acceptable medium, in

other words a medium which is compatible with keratin materials such as the skin of the face or body, lips, hair, eyelashes, eyebrows and nails.

The composition may advantageously comprise a solvent medium, which may be a fatty phase, which may itself comprise oils and/or solvents, which are preferably lipophilic, and also fatty substances which are solid at ambient temperature, such as waxes, pasty fatty substances, gums, and also mixtures thereof.

Among the constituents of the fatty phase, mention may be made preferentially of oils and/or solvents having an overall solubility parameter according to the Hansen solubility space of less than or equal to 20 $(MPa)^{1/2}$, preferably less than or equal to 18 $(MPa)^{1/2}$, more preferably less than or equal to 17 $(MPa)^{1/2}$.

The overall solubility parameter δ according to the Hansen solubility space is defined in the article "Solubility parameter values" by Eric Grulke in the work "Polymer Handbook", 3rd edition, chapter VII, pp. 519-59 by the following relationship:

$$\delta = (dD^2 + dP^2 + dH^2)^{1/2}$$

in which:

- dD characterizes the London dispersion forces resulting from the formation of dipoles induced during molecular impacts,
- dP characterizes the Debye interaction forces between

permanent dipoles, and

- dH characterizes the specific interaction forces (of hydrogen bond, acid/base, donor/acceptor type, etc.).

The definition of solvents in the Hansen solubility space is described in the article by C.M. Hansen "The three dimensional solubility parameters", J. Paint Technol. 39, 105 (1967).

Among oils and/or solvents having an overall solubility parameter according to the Hansen solubility space of less than or equal to 20 $(MPa)^{1/2}$, mention may be made of oils, volatile or non-volatile, which may be selected from natural or synthetic, carbon, hydrocarbon and fluoro oils, optionally branched, alone or in a mixture; ethers and esters having more than 6 carbon atoms, especially 6 to 30 carbon atoms; ketones having more than 6 carbon atoms, especially 6 to 30 carbon atoms; and aliphatic fatty monoalcohols having 6 to 30 carbon atoms, the hydrocarbon chain containing no substituent group.

A "non-volatile oil" is an oil capable of remaining on the skin at ambient temperature and atmospheric pressure for at least one hour and especially having a non-zero vapour pressure, at ambient temperature (25°C) and atmospheric pressure, of less than 0.01 mmHg (1.33 Pa).

Mention may be made in particular of non-volatile carbon oils, especially hydrocarbon oils, of

plant, mineral, animal or synthetic origin, such as liquid paraffin (or vaseline), squalane, hydrogenated polyisobutylene (Parleam oil), perhydrosqualene, mink oil, macadamia oil, turtle oil, soya oil, sweet almond oil, calophyllum oil, palm oil, grapeseed oil, sesame oil, corn oil, arara oil, rapeseed oil, sunflower oil, cottonseed oil, apricot oil, castor oil, avocado oil, jojoba oil, olive oil or cereal germ oil, or karite butter; linear, branched or cyclic esters having more than 6 carbon atoms, especially 6 to 30 carbon atoms, such as esters of lanolic acid, of oleic acid, of lauric acid and of stearic acid; esters derived from long-chain alcohols or acids (i.e. those having 6 to 20 carbon atoms), especially the esters of formula RCOOR' in which R represents the residue of a higher fatty acid containing 7 to 19 carbon atoms and R' represents a hydrocarbon chain containing 3 to 20 carbon atoms, in particular C12-C36 esters, such as isopropyl myristate, isopropyl palmitate, butyl stearate, hexyl laurate, diisopropyl adipate, isononyl isononanoate, 2-ethylhexyl palmitate, 2-hexyldecyl laurate, 2-octyldecyl palmitate, 2-octyldodecyl myristate or lactate, di(2-ethylhexyl) succinate, diisostearyl malate, glycerol triisostearate or diglycerol triisostearate; higher fatty acids, especially C14-C22 acids, such as myristic acid, palmitic acid, stearic acid, behenic acid, oleic acid, linoleic acid,

linolenic acid or isostearic acid; higher fatty alcohols, especially C16-C22 alcohols, such as cetanol, oleyl alcohol, linoleyl alcohol or linolenyl alcohol, isostearyl alcohol or octyldodecanol; and mixtures thereof.

Mention may also be made of decanol, dodecanol, octadecanol, the liquid triglycerides of fatty acids of 4 to 10 carbon atoms, such as the triglycerides of heptanoic or octanoic acid, the triglycerides of caprylic/capric acids; linear or branched hydrocarbons of mineral or synthetic origin, such as liquid paraffins and derivatives thereof, vaseline, polydecenes, hydrogenated polyisobutene such as Parleam; synthetic esters and ethers, particularly those of fatty acids, such as, for example, Purcellin oil, isopropyl myristate, 2-ethylhexyl palmitate, 2-octyldodecyl stearate, 2-octyldodecyl erucate, isostearyl isostearate; hydroxy esters such as isostearyl lactate, octyl hydroxystearate, octyldodecyl hydroxystearate, diisostearyl malate, triisocetyl citrate, and heptanoates, octanoates and decanoates of fatty alcohols; polyol esters such as propylene glycol dioctanoate, neopentyl glycol diheptanoate, diethylene glycol diisononanoate; and esters of pentaerythritol; fatty alcohols having 12 to 26 carbon atoms such as octyldodecanol, 2-butyloctanol, 2-hexyldecanol and 2-undecylpentadecanol.

Mention may also be made of ketones which are liquid at ambient temperature, such as methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, diisobutyl ketone, isophorone, cyclohexanone and acetone; propylene glycol ethers which are liquid at ambient temperature, such as propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monomethyl ether acetate, and dipropylene glycol mono-n-butyl ether; short-chain esters (having 3 to 8 carbon atoms in total) such as ethyl acetate, methyl acetate, propyl acetate, n-butyl acetate, and isopentyl acetate; ethers which are liquid at ambient temperature, such as diethyl ether, dimethyl ether or dichlorodiethyl ether; alkanes which are liquid at ambient temperature, such as decane, heptane, dodecane, isododecane, isohexadecane and cyclohexane; cyclic aromatic compounds which are liquid at ambient temperature, such as toluene and xylene; aldehydes which are liquid at ambient temperature, such as benzaldehyde and acetaldehyde, and mixtures thereof.

Among the volatile compounds mention may be made of volatile non-silicone oils, especially C8-C16 isoparaffins such as isododecane, isodecane, isohexadecane and, for example, the oils sold under the trade names Isopar and Permethyl, and especially isododecane (Permethyl 99 A).

More preferentially mention may be made of volatile or non-volatile alkanes which are liquid at

ambient temperature, and more particularly decane, heptane, dodecane, isododecane, isohexadecane, cyclohexane, isodecane, and mixtures thereof.

These oils and/or solvents may be present generally in an amount ranging from 0.01% to 95%, preferably from 0.1% to 90%, more preferably from 10% to 85% by weight, relative to the total weight of the composition, and better still from 30% to 80%.

The composition may further comprise a hydrophilic medium comprising water or a mixture of water and one or more hydrophilic organic solvents such as alcohols, and especially lower linear or branched monoalcohols having 2 to 5 carbon atoms such as ethanol, isopropanol or n-propanol, and polyols such as glycerol, diglycerol, propylene glycol, sorbitol, pentylene glycol, and polyethylene glycols, or else hydrophilic C_2-C_4 aldehydes and C_2 ethers.

The water or mixture of water and hydrophilic organic solvents may be present in the composition according to the invention in an amount ranging from 0.1% to 80% by weight, relative to the total weight of the composition, and preferably from 1% to 70% by weight.

The composition according to the invention may also comprise waxes and/or gums.

By wax in the sense of the present invention is meant a lipophilic compound which is solid at

ambient temperature (25°C), exhibits a reversible solid/liquid state change, and has a melting point which is greater than or equal to 30°C and may range up to 120°C. By converting the wax to the liquid state (melting) it is possible to make it miscible with the oils that are optionally present and to form a microscopically homogeneous mixture, but by taking the temperature of the mixture to ambient temperature the wax recrystallizes in the oils of the mixture. The melting point of the wax may be measured by means of a differential scanning calorimeter (DSC), for example the calorimeter sold under the name DSC 30 by Mettler.

The waxes may be hydrocarbon, fluoro and/or silicone waxes and may be plant, mineral, animal and/or synthetic in origin. In particular the waxes exhibit a melting temperature greater than 25°C and better still greater than 45°C. As a wax which can be used in the composition of the invention mention may be made of beeswax, carnauba wax or candelilla wax, paraffin, microcrystalline waxes, ceresin or ozokerite, synthetic waxes such as polyethylene waxes or Fischer-Tropsch waxes, and silicone waxes such as alkyl- or alkoxy-dimethicones having 16 to 45 carbon atoms.

The gums are generally polydimethylsiloxanes (PDMS) of high molecular weight or cellulose gums or polysaccharides, and the pasty substances are generally hydrocarbon compounds such as lanolins and derivatives

thereof or else PDMS.

The nature and amount of the solids are a function of the desired mechanical properties and textures. By way of indication, the composition may contain from 0.01% to 50% by weight of waxes, relative to the total weight of the composition, and better still from 1% to 30% by weight.

The composition according to the invention may further comprise one or more colorants selected from water-soluble dyes, fat-soluble dyes, and pulverulent colorants such as pigments, nacres and flakes which are well known to the skilled person. Within the composition the colorants may be present in an amount ranging from 0.01% to 50% by weight, relative to the weight of the composition, preferably from 0.01% to 30% by weight.

By pigments are meant mineral or organic, white or coloured particles of any shape which are insoluble in the physiological medium and are intended for colouring the composition. By nacres are meant iridescent particles of any shape, especially those produced by certain molluscs in their shell, or else synthesized. The pigments may be white or coloured, mineral and/or organic. Among mineral pigments mention may be made of titanium dioxide, optionally surface-treated, zirconium oxide or cerium oxide, and also zinc oxide, iron oxides (black, yellow or red) or chromium

oxide, manganese violet, ultramarine blue, chromium hydrate and ferric blue, and metal powders such as aluminium powder and copper powder. Among organic pigments mention may be made of carbon black, D & C pigments, and lakes based on cochineal carmine, barium, strontium, calcium or aluminium. The nacreous pigments may be selected from white nacreous pigments such as titanium-coated mica or bismuth oxychloride, coloured nacreous pigments such as titanium mica coated with iron oxides, titanium mica coated with, especially, ferric blue or chromium oxide, titanium mica coated with an organic pigment of the aforementioned type, and nacreous pigments based on bismuth oxychloride.

Among water-soluble dyes mention may be made of the disodium salt of ponceau, the disodium salt of alizarin green, quinoline yellow, the trisodium salt of amaranth, the disodium salt of tartrazine, the monosodium salt of rhodamine, the disodium salt of fuchsin, xanthophyll and methylene blue.

The composition according to the invention may further comprise one or more fillers, especially in an amount ranging from 0.01% to 50% by weight, relative to the total weight of the composition, preferably ranging from 0.01% to 30% by weight. By fillers are meant particles of any shape, colourless or white, mineral or synthetic, which are insoluble in the medium of the composition irrespective of the temperature at

which the composition is manufactured. These fillers serve in particular to modify the rheology or texture of the composition. The fillers may be mineral or organic and of any shape - platelet-like, spherical or oblong, irrespective of the crystallographic form (for example sheet, cubic, hexagonal, orthorhombic, etc.). Mention may be made of talc, mica, silica, kaolin, polyamide (Nylon®) powders (Orgasol® from Atochem), poly-β-alanine powder and polyethylene powder, powders of tetrafluoroethylene polymers (Teflon®), lauroyllysine, starch, boron nitride, hollow polymeric microspheres such as those of polyvinylidene chloride/ acrylonitrile, for instance Expancel® (Nobel Industries) and of acrylic acid copolymers (Polytrap® from Dow Corning), and silicone resin microbeads (Tospearls® from Toshiba, for example), particles of elastomeric polyorganosiloxanes, precipitated calcium carbonate, magnesium carbonate and hydrogen carbonate, hydroxyapatite, hollow silica microspheres (Silica Beads® from Maprecos), glass or ceramic microcapsules, metal soaps derived from organic carboxylic acids having 8 to 22 carbon atoms, preferably 12 to 18 carbon atoms, for example zinc stearate, magnesium stearate or lithium stearate, zinc laurate or magnesium myristate.

The composition may further comprise an additional polymer such as a film-forming polymer. According to the present invention a "film-forming

polymer" means a polymer capable of forming, by itself or in the presence of a film-forming auxiliary, a continuous film which adheres to a substrate, particularly to keratin materials. Among the film-forming polymers which can be used in the composition of the present invention mention may be made of synthetic polymers, of free-radical or polycondensate type, polymers of natural origin, and mixtures thereof, particularly acrylic polymers, polyurethanes, polyesters, polyamides, polyureas and cellulosic polymers such as nitrocellulose.

The composition according to the invention may also comprise ingredients commonly used in cosmetology, such as vitamins, thickeners, gelling agents, trace elements, softeners, sequestrants, perfumes, alkalifying or acidifying agents, preservatives, sunscreens, surfactants, antioxidants, anti-hair-loss agents, anti-dandruff agents, propellants, ceramides, or mixtures thereof. It will be appreciated that the person skilled in the art will take care to select this or these optional complementary compounds, and/or their amount, in such as way that the advantageous properties of the composition according to the invention are not, or not substantially, adversely affected by the addition envisaged.

The composition according to the invention

may take the form in particular of a suspension, a dispersion, a solution, especially an organic solution, a gel, an emulsion, especially an oil-in-water (O/W) or water-in-oil (W/O) emulsion or multiple (W/O/W or polyol/O/W or O/W/O) emulsion, or the form of a cream, a paste, a mousse, a vesicle dispersion, particularly of ionic or nonionic lipids, a two-phase or multi-phase lotion, a spray, a powder, a paste, especially a flexible paste (in particular a paste having a dynamic viscosity at 25°C of the order of 0.1 to 40 Pa.s at a shear rate of 200 s^{-1}, after 10 minutes of measurement in cone/plate geometry). The composition may be anhydrous: it may be an anhydrous paste.

The skilled person will be able to select the appropriate presentation form, and the method of preparing it, on the basis of his or her general knowledge, taking into account on the one hand the nature of the constituents used, and especially their solubility in the vehicle, and on the other hand the application envisaged for the composition.

The composition according to the invention may be a makeup composition, especially a complexion product such as a foundation, blusher or eyeshadow; a lip product such as a lipstick or lip care product; a concealer product; a blusher, mascara or eyeliner; an eyebrow makeup product, a lip pencil or eye pencil; a product for the nails such as a nail varnish or nail

care product; a body makeup product; or a hair makeup product (mascara or lacquer for hair).

The composition according to the invention may be a composition for protecting or caring for the skin of the face, neck, hands or body, especially an anti-wrinkle composition or anti-fatigue composition allowing a glow to be imparted to the skin, or a moisturizing or treatment composition; or an anti-sun or artificial tanning composition.

The composition according to the invention may also be a hair product, especially for holding the hairstyle or shaping the hair. Hair compositions are preferably shampoos, gels, setting lotions, styling lotions, fixing compositions and styling compositions such a lacquers or sprays. The lotions may be packaged in various forms, particularly in spray dispensers, pump flasks or aerosol containers, so as to provide for application of the composition in vaporized form or in foam form. Packaging forms of this kind are indicated, for example, when the desire is to obtain a spray or a mousse for fixing or treating the hair.

Advantageously, the composition according to the invention may be a makeup composition, especially a foundation or a lipstick.

The invention further provides a cosmetic method of making up or caring for keratin materials, especially the skin of the body or the face, the lips,

the nails, the hair and/or the eyelashes, comprising applying to said materials a cosmetic composition as defined above.

In particular the invention provides a cosmetic method of making up the skin of the face and/or the lips, comprising applying to said materials a cosmetic foundation or lipstick composition as defined above.

The invention is illustrated in more detail in the examples which follow.

Method of determining the dynamic storage modulus E'

The dynamic storage modulus E' is determined by DMTA (Dynamic and Mechanical Temperature Analysis).

To measure E', viscoelasticimetry tests are performed using a DMTA instrument from TA Instruments (model DMA2980) on a polymer film sample approximately 250 ± 50 μm thick, 5 mm wide and 10 mm long, after drying at 23°C and 50-55% relative humidity for 4 days. This sample is subjected to a tensile stress. The sample undergoes a weak static force (≅ 0.1 N) superposed on which there is a sinusoidal displacement of ± 8 μm at the frequency of 1 Hz. Hence operation takes place in the linear field, at low levels of deformation. This tensile stress is carried out on the sample at temperatures varying from -150°C to +200°C, with a temperature change of 3°C per minute.

Using the DMA, a measurement is then made of the complex modulus E*=E'+iE of the polymer tested (where E' denotes the dynamic storage modulus and E denotes the dynamic loss modulus).

The value of the complex modulus at 22°C is used to deduce the dynamic storage modulus E' at a frequency of 1 Hz.

Example 1

A 500-ml reactor with central stirring, nitrogen inlet, thermometer and condenser is charged with 75 g of heptane and heated to 90°C.

The following are then introduced:

- feed stream 1: 35 g of isobornyl acrylate, 34 g of isobornyl methacrylate and 1 g of allyl methacrylate, over 1 hour;
- feedstream 2: 1 g of Trigonox 21S and 25 g of heptane, over 48 hours.

When feedstream 1 has finished, feedstream 3 is introduced, containing 30 g of 2-ethylhexyl acrylate, over 2 hours.

Heating is maintained constantly at 90°C. After the end of feedstream 2 the system is left at the reflux of the solvent for 3 hours.

120 g of isododecane are added and then the heptane is distilled off under reduced pressure to give a solution of the polymer in isododecane with a solids

content of 51%.

- Glass transition temperature: 10°C
- Measurement of the modulus E' = 64 ± 3 MPa

Example 2

An anhydrous foundation is prepared, containing (% by weight):

- polyethylene wax 12%
- volatile silicone oils 25%
- phenyl trimethicone 20%
- polymethyl methacrylate microspheres 12%
- solution of the polymer from Example 1 at 51% solids in isododecane 12%
- isododecane qs 100%

The waxes are melted and then, when the whole is clear, the phenyl trimethicone is added with stirring, and the silicone oils; thereafter the microspheres, isododecane and polymer are added. The mixture is homogenized for 15 minutes and then the resulting composition is cast and left to cool. This gives an anhydrous foundation.

Example 3

A lipstick is prepared, containing:

- polyethylene wax 15%
- solution of the polymer from Example 1 at 51% solids in isododecane 20%

- hydrogenated polyisobutene (Parleam from Nippon Oil Fats) 25%
- pigments 10%
- isododecane qs 100%

The composition obtained following application to the lips exhibits good cosmetic properties.

Example 4

A foundation composition is prepared, containing (% by weight):

Phase A

- cetyl dimethicone copolyol (Abil EM 90 from Goldschmidt) 3 g
- isostearyl diglyceryl succinate (Imwitor 780K from Condea) 0.6 g
- pigments (iron oxides and titanium oxide) 10 g
- polyamide powder (Nylon-12) 8 g
- solution of the polymer from Example 1 at 51% solids in isododecane 17 g
- perfume qs
- isododecane 10 g

Phase B

- magnesium sulphate 0.7 g
- preservative qs
- water qs 100 g

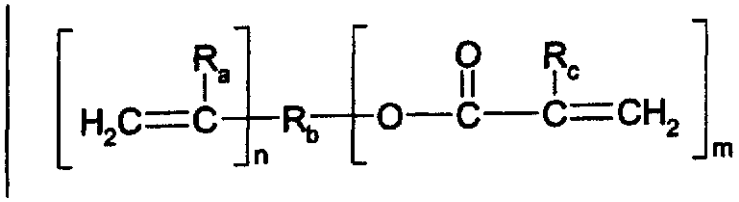
The composition obtained exhibits good cosmetic properties.

CLAIMS

1. Hyperbranched copolymer comprising at least two, especially three, polymeric branches, each of which contains at least one at least trifunctional branch point, different from and independent of one another,
characterized in that a first branch contains at least one first monomer of choice, selected from the group consisting of isobornyl acrylate, isobornyl methacrylate, isobutyl acrylate, isobutyl methacrylate and 2-ethylhexyl acrylate,
and in that at least one second branch contains at least one second monomer of choice, identical to or different from said first monomer, and selected from said group.

2. Copolymer according to Claim 1, wherein the branches are connected to one another by a polyfunctional compound containing at least two polymerizable functional groups.

3. Copolymer according to Claim 2, wherein the polyfunctional compound corresponds to the formula (I) below:



(I)

in which:

- R_a and R_c are selected independently of one another from hydrogen or linear or branched alkyl radicals having 1 to 22 carbon atoms, especially 1 to 3 carbon atoms; preferably R_a may be a hydrogen atom; preferably R_c may be a methyl radical;
- R_b is a linear or branched divalent alkylene group having 1 to 22 carbon atoms, or a divalent cycloalkylene group having 3 to 6 carbon atoms, or a divalent arylene group having 6 to 18 carbon atoms, or a divalent alkarylene group having 7 to 24 carbon atoms; preferably R_b is a methylene group;
- m and n independently of one another are 1, 2, 3 or 4 and are such that the sum m+n is greater than or equal to 2; preferably m=n=1.

4. Copolymer according to Claim 3, wherein the polyfunctional compound is an allyl (meth)acrylate and more preferably allyl methacrylate.

5. Copolymer according to one of the preceding claims, wherein each branch is in the form of a polymeric sequence of homopolymer type or of random, alternating, block or gradient copolymer type.

6. Copolymer according to one of the preceding claims, wherein each branch is in the form of a linear random copolymer or homopolymer.

7. Copolymer according to one of the preceding claims, wherein the main branch is in the form of a homopolymer or a random copolymer containing

80%-100% by weight, preferably 100% by weight, relative to the weight of the branch, of one or more monomers of choice selected from said group; and/or the secondary branch or branches is or are in the form of a homopolymer or a random copolymer containing 80%-100% by weight, preferably 100% by weight, relative to the weight of the branch, of one or more monomers of choice selected from said group.

8. Copolymer according to one of the preceding claims, wherein the total amount, in the final copolymer, of monomers selected from said group is between 50% and 100% by weight, especially from 60% to 98% by weight, or even from 70% to 97% by weight, more preferably from 80% to 96% by weight, preferentially from 90% to 95% by weight, of monomers selected from said group, relative to the total weight of monomers present in the final copolymer.

9. Copolymer according to one of the preceding claims, containing 25% to 75% by weight, for example 30% to 70% by weight, of a first monomer of choice selected from the group, which is present in a first branch, and 25% to 75% by weight, especially 30% to 70% by weight, of a second monomer of choice selected from the group, which may be present in the same branch or in another branch, the percentages being given relative to the total weight of monomers present in the final copolymer.

10. Copolymer according to one of the preceding claims, containing, optionally, from 1% to 40% by weight, especially from 5% to 30% by weight, or even from 10% to 25% by weight, relative to the weight of the final copolymer, of a third monomer selected from the group, the percentages being given relative to the total weight of monomers present in the final copolymer.

11. Copolymer according to one of the preceding claims, containing, in the same branch or in different branches, the following monomer combinations:

- isobornyl acrylate and isobornyl methacrylate;
- isobornyl acrylate and isobutyl acrylate;
- isobornyl acrylate and isobutyl methacrylate;
- isobornyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate;
- isobornyl methacrylate and isobutyl acrylate;
- isobornyl methacrylate and isobutyl methacrylate;
- isobornyl methacrylate and 2-ethylhexyl acrylate;
- isobornyl acrylate, isobornyl methacrylate and 2-ethylhexyl acrylate;
- isobornyl acrylate, isobornyl methacrylate and isobutyl acrylate;
- isobornyl acrylate, isobutyl methacrylate and 2-ethylhexyl acrylate;
- isobornyl acrylate, isobutyl methacrylate and isobutyl acrylate; and
- isobornyl methacrylate, isobutyl methacrylate and

isobutyl acrylate.

12. Copolymer according to one of the preceding claims, containing

- isobornyl acrylate in the main branches and isobutyl acrylate in the secondary branches;
- isobornyl acrylate in the main branches and 2-ethylhexyl acrylate in the secondary branches;
- isobornyl methacrylate in the main branches and isobutyl acrylate in the secondary branches;
- isobornyl methacrylate in the main branches and 2-ethylhexyl acrylate in the secondary branches;
- isobornyl acrylate and isobornyl methacrylate in the main branches and isobutyl acrylate in the secondary branches;
- isobornyl acrylate and isobornyl methacrylate in the main branches and 2-ethylhexyl acrylate in the secondary branches;
- isobornyl acrylate and isobutyl methacrylate in the main branches and isobutyl acrylate in the secondary branches;
- isobornyl acrylate and isobutyl methacrylate in the main branches and 2-ethylhexyl acrylate in the secondary branches;
- isobornyl methacrylate and isobutyl methacrylate in the main branches and isobutyl acrylate in the secondary branches; or
- isobornyl methacrylate and isobutyl methacrylate in

the main branches and 2-ethylhexyl acrylate in the secondary branches.

13. Copolymer according to one of the preceding claims, further comprising at least one additional monomer, which may be present in an amount of 0 to 50% by weight, especially from 2% to 40% by weight, or even from 3% to 30% by weight, more preferably from 4% to 20% by weight, preferentially from 5% to 10% by weight, relative to the total weight of monomers present in the final copolymer.

14. Copolymer according to Claim 13, wherein the additional monomer is selected, alone or in a mixture, from the following monomers, and also their salts:

-(i) (meth)acrylates of formula CH_2=CHCOOR or CH_2=C(CH_3)COOR in which R represents:

- a linear or branched alkyl group containing 1 to 30 carbon atoms, in which there is or are optionally intercalated one or more heteroatoms selected from O, N, S and P, and/or it being possible for said alkyl group to be optionally substituted by one or more substituents selected from -OH, halogen atoms (Cl, Br, I and F), groups -NR4R5, where R4 and R5, which are identical or different, represent hydrogen or a C1 to C6 linear or branched alkyl group or a phenyl group; and/or polyoxyalkylene groups, especially polyoxyethylene and/or polyoxypropylene, said

polyoxyalkylene group consisting of the repetition of 5 to 30 oxyalkylene units;

- a C3 to C12 cycloalkyl group, said cycloalkyl group being able to contain, in its chain, one or more heteroatoms selected from O, N, S and/or P, and/or to be optionally substituted by one or more substituents selected from -OH and halogen atoms (Cl, Br, I and F);

- a C4 to 20 aryl or C5 to C30 aralkyl group (with a C1 to C8 alkyl group);

in particular R may be a methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, tert-butyl, hexyl, ethylhexyl, octyl, lauryl, isooctyl, isodecyl, dodecyl, cyclohexyl, t-butylcyclohexyl, stearyl, 2-ethylperfluorohexyl, 2-hydroxyethyl, 2-hydroxybutyl, 2-hydroxypropyl, methoxyethyl, ethoxyethyl, methoxypropyl, isobornyl, phenyl, 2-phenylethyl, t-butylbenzyl, benzyl, furfurylmethyl or tetrahydrofurfurylmethyl group, a methoxy-polyoxyethylene (or POE-methyl) group; a POE-behenyl or trifluoroethyl group; or a dimethylaminoethyl, diethylaminoethyl or dimethylaminopropyl group;

-(ii) (meth)acrylamides of formula CH_2=CHCONR4R5 or CH_2=C(CH_3)CONR4R5

in which R4 and R5, which are identical or different, represent a hydrogen atom or:

a) a linear or branched alkyl group containing 1 to 18 carbon atoms, in which there is or are optionally

intercalated one or more heteroatoms selected from O, N, S and P; it being possible additionally for said alkyl group to be optionally substituted by one or more substituents selected from hydroxyl groups, halogen atoms (Cl, Br, I and F) and groups Si(R4R5), in which R4 and R5, which are identical or different, represent a C1 to C6 alkyl group or a phenyl group;
and in particular a methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, tert-butyl, hexyl, isohexyl, cyclohexyl, ethylhexyl, octyl, isooctyl, decyl, isodecyl, cyclodecyl, dodecyl, cyclododecyl, isononyl, lauryl, t-butylcyclohexyl or stearyl group; a 2-ethylperfluorohexyl group; or a C1-4 hydroxyalkyl group such as 2-hydroxyethyl, 2-hydroxybutyl and 2-hydroxypropyl; or a C1-4 alkoxy-C1-4 alkyl group such as methoxyethyl, ethoxyethyl and methoxypropyl,
b) a C3 to C12 cycloalkyl group, such as the isobornyl group, or a heterocycloalkyl group (with alkyl of 1 to 4 carbon atoms), such as furfurylmethyl or tetrahydrofurfurylmethyl,
c) a C4 to C20 aryl group such as the phenyl group, or
d) a C5 to C30 aralkyl group (with a C1 to C8 alkyl group) such as 2-phenylethyl, t-butylbenzyl or benzyl;
-(iii) ethylenically unsaturated monomers containing at least one carboxylic, phosphoric or sulphonic acid or anhydride function, such as, for example, acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, maleic anhydride,

itaconic acid, fumaric acid, maleic acid, styrenesulphonic acid, vinylbenzoic acid, vinylphosphoric acid or acrylamidopropanesulphonic acid; and the salts thereof;

-(iv) vinyl ethers of formula $R6O-CH=CH_2$ or vinyl esters of formula $R6-COO-CH=CH_2$

in which R6 represents a linear or branched alkyl group containing 1 to 22 carbon atoms or a cyclic alkyl group containing 3 to 6 carbon atoms and/or an aromatic group, for example of benzene, anthracene or naphthalene type;

-(v) vinyl compounds of formulae $CH_2=CH-R9$, $CH_2=CH-CH_2-R9$ or $CH_2=C(CH_3)=CH_2-R9$

in which R9 is a hydroxyl, halogen (Cl or F) or NH_2 group or a group OR10 in which R10 represents a phenyl group or a C1 to C12 alkyl group (the monomer is a vinyl or allyl ether); an acetamide group ($NHCOCH_3$); a group OCOR11 in which R11 represents an alkyl group of 2 to 12 carbons which is linear or branched (the monomer is a vinyl or allyl ester); or a group selected from:

- a linear or branched alkyl group of 1 to 18 carbon atoms, in which there is or are optionally intercalated one or more heteroatoms selected from O, N, S and P, it being possible for said alkyl group additionally to be optionally substituted by one or more substituents selected from hydroxyl groups, halogen atoms (Cl, Br, I and F) and groups Si(R4R5), in

which R4 and R5, which are identical or different, represent a C1 to C6 alkyl group or a phenyl group;

- a C3 to C12 cycloalkyl group such as isobornyl or cyclohexane,

- a C3 to C20 aryl group such as phenyl,

- a C4 to C30 aralkyl group (with a C1 to C8 alkyl group) such as 2-phenylethyl or benzyl,

- a 4- to 12-membered heterocyclic group containing one or more heteroatoms selected from O, N and S, the ring being aromatic or non-aromatic, and

- a heterocycloalkyl group (with an alkyl of 1 to 4 C), such as furfurylmethyl or tetrahydrofurfuryl-methyl;

-(vi) styrene and its derivatives, particularly such as methylstyrene, chlorostyrene or chloromethylstyrene;

-(vii) ethylenically unsaturated monomers containing one or more silicon atoms, such as methacryloyloxypropyltrimethoxysiloxane and methacryloyloxypropyltris(trimethylsiloxy)silane;

- and also their salts, and mixtures thereof.

15. Copolymer according to either of Claims 13 and 14, wherein the additional monomer is selected from methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, t-butyl, cyclohexyl, methoxyethyl, ethoxyethyl, trifluoroethyl, dimethylaminoethyl, diethylaminoethyl, 2-hydroxypropyl and 2-hydroxyethyl (meth)acrylates; acrylic acid, methacrylic acid, (meth)acrylamide,

methacryloyloxypropyltrimethoxysilane, methacryloyloxypropyltris(trimethylsiloxy)silane; and also their salts; and mixtures thereof.

16. Copolymer according to one of Claims 13 to 15, wherein the additional monomer is selected from carbon or silicone macromonomers having at least one polymerizable end group, especially a vinyl or (meth)acrylate group.

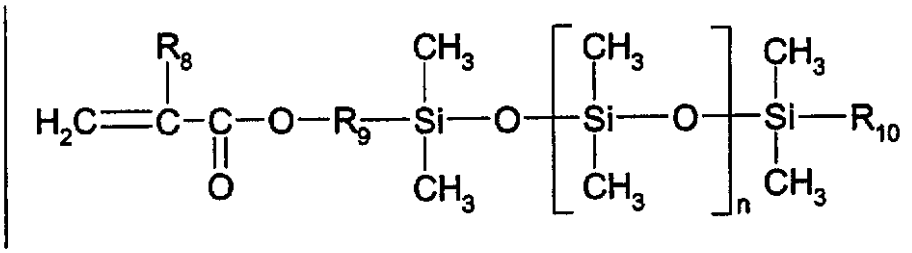
17. Copolymer according to Claim 16, wherein the additional macromonomer is selected, alone or in a mixture, from the following, and also their salts:

-(i) linear or branched C8-C22 alkyl (meth)acrylate homopolymers and copolymers having a polymerizable end group selected from vinyl or (meth)acrylate groups, among which mention may be made of poly(2-ethylhexyl acrylate) macromonomers having a mono(meth)acrylate end group; poly(dodecyl acrylate) or poly(dodecyl methacrylate) macromonomers having a mono(meth)acrylate end group; and poly(stearyl acrylate) or poly(stearyl methacrylate) macromonomers having a mono(meth)acrylate end group,

-(ii) polyolefins having an ethylenically unsaturated end group, especially those having a (meth)acrylate end group; and in particular the following macromonomers, on the understanding that they have a (meth)acrylate end group: polyethylene macromonomers, polypropylene macromonomers, polyethylene/polypropylene copolymer

macromonomers, polyethylene/polybutylene copolymer macromonomers, polyisobutylene macromonomers; polybutadiene macromonomers; polyisoprene macromonomers; and poly(ethylene/butylene)-polyisoprene macromonomers,

-(iii) polydimethylsiloxanes having a mono(meth)-acrylate end group, and especially those of formula (IIa) below:



(IIa)

in which:

- R_8 denotes a hydrogen atom or a methyl group; preferably a methyl group;
- R_9 denotes a linear or branched, preferably linear, divalent hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms and optionally containing one or two ether bonds -O-; preferably ethylene, propylene or butylene;
- R_{10} denotes a linear or branched alkyl group having 1 to 10 carbon atoms, in particular 2 to 8 carbon atoms; preferably methyl, ethyl, propyl, butyl or pentyl;
- n denotes an integer ranging from 1 to 300, preferably ranging from 3 to 200 and preferentially ranging from 5 to 100.

18. Copolymer according to one of the preceding claims, comprising at least one "high-Tg"

branch or polymeric sequence, i.e. a branch or sequence having a Tg greater than or equal to 20°C, especially between 20°C and 150°C inclusive, particularly between 30 and 120°C, more particularly between 40°C and 100°C.

19. Copolymer according to Claim 18, wherein the high-Tg branch is present in an amount greater than or equal to 50%, especially from 55% to 95%, preferentially from 60% to 90% by weight, relative to the total weight of the polymer.

20. Copolymer according to one of the preceding claims, comprising at least one "low-Tg" branch or sequence, i.e. a branch or sequence having a Tg strictly lower than 20°C, in other words between -150°C and 19°C, in particular between -100°C and 0°C, more particularly between -80°C and -5°C, or even between -70°C and -10°C.

21. Copolymer according to Claim 20, wherein the low-Tg branch is present in an amount less than 50%, especially from 5% to 45%, preferentially from 10% to 40% by weight, relative to the total weight of the polymer.

22. Copolymer according to either of Claims 18 and 19, wherein the high-Tg branch comprises high-Tg monomers present in a proportion of 30% to 100% by weight, especially 40% to 95% by weight, more preferably from 50% to 90% by weight, relative to the total weight of said branch.

23. Copolymer according to either of Claims 20 and 21, wherein the low-Tg branch comprises low-Tg monomers present in a proportion of 30% to 100% by weight, especially 40% to 95% by weight, more preferably from 50% to 90% by weight, relative to the total weight of said branch.

24. Copolymer according to one of Claims 18 to 23, wherein the main branch is "high-Tg" and at least one of the secondary branches is "low-Tg".

25. Copolymer according to one of the preceding claims, comprising at least one "high-Tg" monomer, i.e. a monomer having a Tg greater than or equal to 20°C, especially between 20 and 150°C, more particularly between 30 and 120°C, and better still between 40 and 100°C, or a mixture of such monomers.

26. Copolymer according to Claim 25, wherein the "high-Tg" monomer or monomers is or are present in a proportion of 40% to 100% by weight, especially 50% to 80% by weight, more preferably 55% to 70% by weight, relative to the total weight of monomers present in the copolymer.

27. Copolymer according to one of the preceding claims, comprising at least one "low-Tg" monomer, i.e. a monomer having a Tg strictly less than 20°C, especially between -150 and 19°C, more particularly between -100 and 0°C, better still between -80 and -5°C, or even between -70°C and -10°C, or a

mixture of such monomers.

28. Copolymer according to Claim 27, wherein the low-Tg monomer or monomers is or are present in a proportion of 0 to 60% by weight, especially from 20% to 50% by weight, more preferably from 30% to 45% by weight, relative to the total weight of monomers present in the copolymer.

29. Copolymer according to one of the preceding claims, comprising at least one lipophilic monomer, which may be present in a proportion of 40% to 100% by weight, especially 50% to 80% by weight, more preferably 55% to 70% by weight, relative to the total weight of monomers present in the copolymer.

30. Copolymer according to one of the preceding claims, comprising at least one hydrophilic monomer, which may be present in a proportion of 0% to 60% by weight, especially 20% to 50% by weight, more preferably 30% to 45% by weight, relative to the total weight of monomers present in the copolymer.

31. Copolymer according to one of the preceding claims, wherein the main branch is lipophilic, and more preferably wherein the entirety of the branches, both main and secondary, are lipophilic.

32. Copolymer according to one of the preceding claims, having a number-average molecular mass of between 2000 g/mol and 1 500 000 g/mol, especially between 5500 g/mol and 1 000 000 g/mol, and

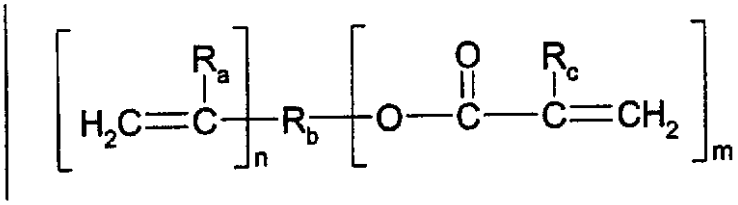
more preferably between 6000 g/mol and 900 000 g/mol.

33. Copolymer according to one of the preceding claims, soluble at a concentration of at least 3% by weight in isododecane at 25°C and 1 atm, preferably at a concentration of at least 5% by weight, or even of at least 10% by weight.

34. Copolymer obtainable by a process comprising:

- a first step comprising the free-radical polymerization in the presence of at least one polyfunctional compound containing at least two polymerizable functional groups, and some of the monomers envisaged, selected from the monomer or monomers of choice and/or the additional monomer or monomers, as defined in one of the preceding claims; and
- a second step comprising the free-radical polymerization of the envisaged monomers, selected from the monomer or monomers of choice and/or the additional monomer or monomers, as defined in one of the preceding claims, optionally in the presence of polyfunctional compound.

35. Copolymer according to Claim 34, wherein the polyfunctional compound corresponds to the formula (I) below:



(I)

in which:

- R_a and R_c are selected independently of one another from hydrogen or linear or branched alkyl radicals having 1 to 22 carbon atoms, especially 1 to 3 carbon atoms; preferably R_a may be a hydrogen atom; preferably R_c may be a methyl radical;
- R_b is a linear or branched divalent alkylene group having 1 to 22 carbon atoms, or a divalent cycloalkylene group having 3 to 6 carbon atoms, or a divalent arylene group having 6 to 18 carbon atoms, or a divalent alkarylene group having 7 to 24 carbon atoms; preferably R_b is a methylene group;
- m and n independently of one another are 1, 2, 3 or 4 and are such that the sum m+n is greater than or equal to 2; preferably m=n=1.

36. Copolymer according to Claim 35, wherein the polyfunctional compound is an allyl (meth)acrylate and more preferably allyl methacrylate.

37. Copolymer according to one of Claims 34 to 36, wherein the polyfunctional compound is used in an amount 0.05% to 15% by weight, better still from 0.1% to 10% by weight, and preferentially from 0.5% to 5% by weight of compound relative to the total weight of the final copolymer.

38. Cosmetic or pharmaceutical composition, especially topical dermatological composition, comprising, in a physiologically acceptable medium, especially a cosmetically or dermatologically acceptable medium, at least one hyperbranched copolymer as defined according to one of Claims 1 to 37.

39. Composition according to Claim 38, wherein the copolymer is present in an amount of 0.1% to 95% by weight, preferably 0.5% to 90% by weight, especially 1% to 80% by weight, or even 5%-70% by weight, relative to the total weight of the composition.

40. Composition according to either of Claims 38 and 39, comprising at least one fatty phase, which comprises at least one constituent selected from oils, solvents, preferably lipophilic solvents, fatty substances which are solid at ambient temperature, such as waxes, pasty fatty substances, gums, and mixtures thereof.

41. Composition according to Claim 40, comprising at least one constituent selected from oils and/or solvents having an overall solubility parameter according to the Hansen solubility space of less than or equal to 20 $(MPa)^{1/2}$, preferably less than or equal to 18 $(MPa)^{1/2}$, more preferably less than or equal to 17 $(MPa)^{1/2}$.

42. Composition according to Claim 41, wherein the oils and/or solvents having an overall

solubility parameter according to the Hansen solubility space of less than or equal to 20 $(MPa)^{1/2}$ are selected from oils, volatile or non-volatile, which may be selected from natural or synthetic, carbon, hydrocarbon and fluoro oils, optionally branched, alone or in a mixture; ethers and esters having more than 6 carbon atoms, especially 6 to 30 carbon atoms; ketones having more than 6 carbon atoms, especially 6 to 30 carbon atoms; and aliphatic fatty monoalcohols having 6 to 30 carbon atoms, the hydrocarbon chain containing no substituent group.

43. Composition according to Claim 42, wherein the oils and/or solvents are selected from non-volatile carbon oils, especially hydrocarbon oils, of plant, mineral, animal or synthetic origin, such as liquid paraffin (or vaseline), squalane, hydrogenated polyisobutylene (Parleam oil), perhydrosqualene, mink oil, macadamia oil, turtle oil, soya oil, sweet almond oil, calophyllum oil, palm oil, grapeseed oil, sesame oil, corn oil, arara oil, rapeseed oil, sunflower oil, cottonseed oil, apricot oil, castor oil, avocado oil, jojoba oil, olive oil or cereal germ oil, or karite butter; linear, branched or cyclic esters having more than 6 carbon atoms, especially 6 to 30 carbon atoms, such as esters of lanolic acid, of oleic acid, of lauric acid and of stearic acid; esters derived from long-chain alcohols or acids (i.e. those having 6 to 20

carbon atoms), especially the esters of formula RCOOR' in which R represents the residue of a higher fatty acid containing 7 to 19 carbon atoms and R' represents a hydrocarbon chain containing 3 to 20 carbon atoms, in particular C12-C36 esters, such as isopropyl myristate, isopropyl palmitate, butyl stearate, hexyl laurate, diisopropyl adipate, isononyl isononanoate, 2-ethylhexyl palmitate, 2-hexyldecyl laurate, 2-octyldecyl palmitate, 2-octyldodecyl myristate or lactate, di(2-ethylhexyl) succinate, diisostearyl malate, glycerol triisostearate or diglycerol triisostearate; higher fatty acids, especially C14-C22 acids, such as myristic acid, palmitic acid, stearic acid, behenic acid, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid or isostearic acid; higher fatty alcohols, especially C16-C22 alcohols, such as cetanol, oleyl alcohol, linoleyl alcohol or linolenyl alcohol, isostearyl alcohol or octyldodecanol; and mixtures thereof; decanol, dodecanol, octadecanol, the liquid triglycerides of fatty acids of 4 to 10 carbon atoms, such as the triglycerides of heptanoic or octanoic acid, the triglycerides of caprylic/capric acids; linear or branched hydrocarbons of mineral or synthetic origin, such as liquid paraffins and derivatives thereof, vaseline, polydecenes, hydrogenated polyisobutene such as Parleam; synthetic esters and ethers, particularly those of fatty acids, such as, for example, Purcellin

oil, isopropyl myristate, 2-ethylhexyl palmitate, 2-octyldodecyl stearate, 2-octyldodecyl erucate, isostearyl isostearate; hydroxy esters such as isostearyl lactate, octyl hydroxystearate, octyldodecyl hydroxystearate, diisostearyl malate, triisocetyl citrate, and heptanoates, octanoates and decanoates of fatty alcohols; polyol esters such as propylene glycol dioctanoate, neopentyl glycol diheptanoate, diethylene glycol diisononanoate; and esters of pentaerythritol; fatty alcohols having 12 to 26 carbon atoms such as octyldodecanol, 2-butyloctanol, 2-hexyldecanol and 2-undecylpentadecanol; ketones which are liquid at ambient temperature, such as methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, diisobutyl ketone, isophorone, cyclohexanone and acetone; propylene glycol ethers which are liquid at ambient temperature, such as propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monomethyl ether acetate, and dipropylene glycol mono-n-butyl ether; short-chain esters (having 3 to 8 carbon atoms in total) such as ethyl acetate, methyl acetate, propyl acetate, n-butyl acetate, and isopentyl acetate; ethers which are liquid at ambient temperature, such as diethyl ether, dimethyl ether or dichlorodiethyl ether; alkanes which are liquid at ambient temperature, such as decane, heptane, dodecane, isododecane, isohexadecane and cyclohexane; cyclic aromatic compounds which are liquid at ambient temperature, such

as toluene and xylene; aldehydes which are liquid at ambient temperature, such as benzaldehyde and acetaldehyde, and mixtures thereof; volatile non-silicone oils, especially C8-C16 isoparaffins such as isododecane, isodecane and isohexadecane.

44. Composition according to one of Claims 38 to 43, comprising at least one oil and/or solvent selected from volatile or non-volatile alkanes which are liquid at ambient temperature, and more particularly decane, heptane, dodecane, isododecane, isohexadecane, cyclohexane, isodecane, and mixtures thereof.

45. Composition according to one of Claims 38 to 44, comprising at least from 0.01% to 95%, preferably from 0.1% to 90%, more preferably from 10% to 85% by weight, relative to the total weight of the composition, and better still from 30% to 80%, of at least one oil and/or solvent.

46. Composition according to one of Claims 38 to 45, further comprising a constituent selected from a hydrophilic medium comprising water or a mixture of water and hydrophilic organic solvent; waxes, gums; colorants; fillers; polymers, especially film-forming polymers; vitamins, thickeners, gelling agents, trace elements, softeners, sequestrants, perfumes, alkalifying or acidifying agents, preservatives, sunscreens, surfactants, antioxidants, anti-hair-loss

agents, anti-dandruff agents, propellants, ceramides, or mixtures thereof.

47. Composition according to one of Claims 38 to 46, in the form of a suspension, a dispersion, a solution, especially an organic solution, a gel, an emulsion, especially an oil-in-water (O/W) or water-in-oil (W/O) emulsion or multiple (W/O/W or polyol/O/W or O/W/O) emulsion, or the form of a cream, a paste, a mousse, a vesicle dispersion, particularly of ionic or nonionic lipids, a two-phase or multi-phase lotion, a spray, a powder, a paste, especially a flexible paste; or in anhydrous form, for example an anhydrous paste.

48. Composition according to one of Claims 38 to 47, in the form of a makeup composition, especially a complexion product such as a foundation, blusher or eyeshadow; a lip product such as a lipstick or a lip care product; a concealer product; a blusher, mascara or eyeliner; an eyebrow makeup product, a lip pencil or eye pencil; a product for the nails such as a nail varnish or nail care product; a body makeup product; a hair makeup product (mascara or lacquer for hair); or in the form of a composition for protecting or caring for the skin of the face, neck, hands or body, especially an anti-wrinkle composition or anti-fatigue composition allowing a glow to be imparted to the skin, or a moisturizing or treatment composition; or an anti-sun or artificial tanning composition; or a hair

composition, especially for holding the hairstyle or shaping the hair.

49. Composition according to Claim 48, in the form of a makeup composition, especially a foundation or a lipstick.

50. Cosmetic method of making up or caring for keratin materials, especially the skin of the body or the face, the lips, the nails, the hair and/or the eyelashes, comprising applying to said materials a cosmetic composition as defined in one of Claims 38 to 49.

51. Cosmetic method of making up the skin of the face and/or the lips, comprising applying to said materials a cosmetic foundation or lipstick composition as defined in Claim 49.

1 Abstract

The invention relates to a hyperbranched copolymer containing at least two polymeric branches each containing at least one branch point, one branch of said copolymer containing at least one first monomer of choice, selected from the group consisting of isobornyl acrylate, isobornyl methacrylate, isobutyl acrylate, isobutyl methacrylate and 2-ethylhexyl acrylate, and a second branch of said copolymer containing a second monomer of choice, identical to or different from said first monomer, and selected from the same group.

The invention also relates to a cosmetic or pharmaceutical composition, in particular a dermatological composition, comprising said copolymer.

The invention further relates to a cosmetic method of making up or caring for keratin materials, comprising applying to said materials a cosmetic composition of this kind.

2 Representative Drawing

Fig. None