

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-503576

(P2004-503576A)

(43) 公表日 平成16年2月5日(2004.2.5)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

A 6 1 K 7/00

A 6 1 K 7/00

J

4 C 0 8 3

A 6 1 K 7/06

A 6 1 K 7/00

C

4 J 0 2 6

A 6 1 K 7/11

A 6 1 K 7/00

D

C 0 8 F 297/08

A 6 1 K 7/06

A 6 1 K 7/11

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-511699 (P2002-511699)

(86) (22) 出願日 平成13年7月11日 (2001.7.11)

(85) 翻訳文提出日 平成15年1月20日 (2003.1.20)

(86) 国際出願番号 PCT/FR2001/002244

(87) 国際公開番号 W02002/005765

(87) 国際公開日 平成14年1月24日 (2002.1.24)

(31) 優先権主張番号 00/09405

(32) 優先日 平成12年7月18日 (2000.7.18)

(33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 392006020

ロレアル

LOREAL

フランス国パリ75008、リュウ・ロア
イアル 14番

(74) 代理人 100059959

弁理士 中村 稔

(74) 代理人 100067013

弁理士 大塚 文昭

(74) 代理人 100082005

弁理士 熊倉 禎男

(74) 代理人 100065189

弁理士 穴戸 嘉一

(74) 代理人 100074228

弁理士 今城 俊夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 異なる屈折率を有するブロックから成るブロックコポリマーを含む化粧組成物

(57) 【要約】

【課題】ヘアスタイルのボリュームを増加させ、毛髪を形成し、ヘアスタイルを保持し、かつ毛髪の艶を改良するスタイリング組成物を提供すること。

【解決手段】本発明は、化粧品として受容可能な媒体中に、少なくとも二つのポリマーブロックから成る少なくとも一つのブロックコポリマーを含む化粧組成物であって、それぞれのポリマーブロックが隣接するポリマーブロックの屈折率より少なくとも0.1単位大きいか又は小さい屈折率を有している、組成物に関する。本組成物をヘアスタイリングに使用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化粧品として受容可能な媒体中に少なくとも一つのブロックコポリマーを含む化粧組成物であって、該ブロックコポリマーが少なくとも二つのポリマーブロック A 及び B から成り、それぞれのポリマーブロック A が隣接する一又は複数のポリマーブロック B の屈折率より少なくとも 0.1 単位大きい又は小さい屈折率を有していることを特徴とする、組成物。

【請求項 2】

ブロックコポリマー中に存在するブロックの数が 2 に等しいか又はそれより大きいことを特徴とする、請求項 1 に記載の化粧組成物。

10

【請求項 3】

ブロックコポリマー中に存在するブロックの数が 2 又は 3 であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の化粧組成物。

【請求項 4】

ブロックを以下から選択するモノマーから製造することを特徴とする、先の請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の化粧組成物：アクリル酸、メタクリル酸、N, N - ジメチルアクリルアミド、4 級化したか又は 4 級化していないジメチルアミノエチルメタクリレート、メタクリルアミド、N - t - ブチルアクリルアミド、マレイン酸及びそのヘミエステル、無水マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、アクリルアミド、ヒドロキシ化した（メタ）アクリレート、例えばヒドロキシエチルメタクリレート、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ビニルピロリドン、ビニルエーテル、マレイミド、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、他の極性ヘテロ環式ビニル化合物、スチレンスルホネート、アリル系アルコール、ビニルアルコール、上記のいずれかの酸とアミンの塩、C₁ ~ C₁₃ アルコールのアクリル酸又はメタクリル酸エステル、フルオロアクリレート、スチレン、ポリスチレン、ビニルアセテート、ビニルクロリド、ビニリデンクロリド、ビニルプロピオネート、i - メチルスチレン、t - ブチルスチレン、ブタジエン、シクロヘキサジエン、エチレン、プロピレン、ビニルトルエン、及びこれらの混合物。

20

【請求項 5】

ブロックコポリマーがポリスチレン / ポリ（エチル 2 - ペルフルオロオクチルアクリレート）コポリマーであることを特徴とする、先の請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の化粧組成物。

30

【請求項 6】

ブロックポリマーが 10,000 ~ 500,000 g / モルの光散乱で測定した質量平均分子量を有することを特徴とする、先の請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の化粧組成物。

【請求項 7】

ブロックポリマーが 20,000 ~ 200,000 g / モルの質量平均分子量を有することを特徴とする、請求項 8 に記載の化粧組成物。

【請求項 8】

ブロックコポリマーの割合が化粧組成物の全質量に対して 0.001 質量% ~ 10 質量%であることを特徴とする、先の請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の化粧組成物。

40

【請求項 9】

ブロックコポリマーが化粧品として受容可能な媒体に可溶性又は分散していることを特徴とする、先の請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の化粧組成物。

【請求項 10】

化粧品として受容可能な媒体が水及び / 又は化粧品として受容可能な有機溶媒を含むことを特徴とする、請求項 9 に記載の化粧組成物。

【請求項 11】

化粧品として受容可能な有機溶媒を以下から選択することを特徴とする、請求項 10 に記載の化粧組成物：親水性有機溶媒、両親媒性有機溶媒及び親油性有機溶媒、及びこれらの

50

混合物。

【請求項 1 2】

親水性有機溶媒を以下から選択することを特徴とする、請求項 1 1 に記載の化粧組成物：1 ~ 8 の炭素原子を含む直鎖又は分岐した低級アルコール、アセトン、6 ~ 8 0 のエチレンオキシ単位を含むポリエチレングリコール、ポリオール、アルキル基が 1 ~ 5 の炭素原子を含むモノ - 又はジアルキルイソソルビド、及びグリコールエーテル。

【請求項 1 3】

両親媒性有機溶媒を以下から選択することを特徴とする、請求項 1 1 に記載の化粧組成物：ポリプロピレングリコール (P P G) 誘導体、例えばポリプロピレングリコールの脂肪酸エステル及び P P G の脂肪アルキルエーテル。

10

【請求項 1 4】

親油性有機溶媒を炭化水素及びモノカルボン酸又はポリカルボン酸エステルから選択することを特徴とする、請求項 1 1 に記載の化粧組成物。

【請求項 1 5】

組成物が毛髪用製品の形態にあることを特徴とする、先の請求項 1 ないし 1 4 のいずれか 1 項に記載の化粧組成物。

【請求項 1 6】

組成物が毛髪の形成を可能にしかつヘアスタイルを保持することを特徴とする、請求項 1 5 に記載の化粧組成物。

【請求項 1 7】

請求項 1 ないし 1 6 のいずれか 1 項に記載の少なくとも一つの組成物を毛髪に適用することを特徴とする、毛髪の処置方法。

20

【請求項 1 8】

請求項 1 ないし 1 6 のいずれか 1 項に記載の少なくとも一つの化粧組成物を毛髪にスプレーし、組成物をそのまま放置して作用させ乾燥させた後で毛髪を所望の形態にすることを特徴とする、毛髪の処置方法。

【請求項 1 9】

請求項 1 ないし 1 6 のいずれか 1 項に記載の化粧組成物のスタイリング製品としての使用。

【発明の詳細な説明】

30

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定の光学特性を有する少なくとも一つのブロックコポリマーを含む化粧組成物及びその毛髪の処置、特に毛髪の形成における適用に関する。

【0 0 0 2】

【発明が解決しようとする課題】

化粧品ではスタイリング製品を特に、ヘアスタイルのボリュームを増加させ、毛髪を形成しかつヘアスタイルを保持するのに使用する。現在の製品は毛髪の艶にごくわずかな影響するかほとんど変化させず、又それを改良することもない。

【0 0 0 3】

40

【課題を解決するための手段】

驚くべきことに出願人は、化粧品として受容可能な媒体中に特定の光学特性を有するブロックコポリマーを含む組成物を使用することによって、艶をかなり改良することができ、一方同時に毛髪の自然な外観を維持することが可能であることを見出した。さらに、これらの組成物を使用することによって毛髪のより濃密な感触が得られることも見出した。

【0 0 0 4】

【発明の実施の形態】

従って本発明の主題は、化粧品として受容可能な媒体中に、少なくとも二つのポリマーブロックから成るブロックコポリマーを含む化粧組成物であり、該ポリマーブロックのそれ

50

それは隣接するブロックの屈折率より少なくとも 0.1 単位大きい又は小さい屈折率を有している。

本発明の主題はさらに毛髪の処置方法でもある。

本発明の他の主題は毛髪を形成する方法から成る。

本発明の他の主題、特徴、観点及び利点は、以下の説明及び種々の例を読むことによってより明確になるであろう。

【0005】

本発明による化粧組成物は、化粧品として受容可能な媒体中に、少なくとも二つのポリマーブロック A 及び B から成る少なくとも一つのブロックコポリマーを含み、それぞれのポリマーブロック A は隣接するポリマーブロック B の屈折率より少なくとも 0.1 単位大きい又は小さい屈折率を有する。

10

屈折率をブロックのモノマーから成るポリマーのフィルム形態にある試料について測定する。ポリマーフィルムをケイ素ウエハ上に被覆することによって形成し、屈折率の測定を Jobin Yvon Uvisel DH10 装置で位相変調した偏光解析法によって行う。測定条件は以下のとおりである：

- 入射角：70°
- 光線の直径：1 mm
- 積分時間：200 ms

装置によって、ケイ素ウエハ上に空気中で自然に形成することが可能な酸化層の厚さ、ポリマーの厚さ及びその 248 ~ 827 nm、好ましくは 400 ~ 700 nm の波長に対する屈折率を決定することができる。

20

【0006】

このように、ブロックコポリマーの各ブロックの特徴は屈折率である。ブロックコポリマーのブロック A の屈折率を n_A 、ブロックコポリマーの隣接するブロック B の屈折率を n_B とすると、これらの二つの屈折率は以下の条件を満たす必要がある：

$$|n_A - n_B| \geq 0.1$$

本発明のブロックコポリマー中に存在するブロックの数は 2 又はそれより大きく、好ましくは 2 又は 3 に等しい。

【0007】

本発明で適切なブロックコポリマーを特に以下から選択するモノマーから製造する：アクリル酸、メタクリル酸、N, N - ジメチルアクリルアミド、4 級化したか又は 4 級化していないジメチルアミノエチルメタクリレート、メタクリルアミド、N - t - ブチルアクリルアミド、マレイン酸及びそのヘミエステル、無水マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、アクリルアミド、ヒドロキシ化した（メタ）アクリレート、例えばヒドロキシエチルメタクリレート、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ビニルピロリドン、ビニルエーテル、例えばメチルビニルエーテル、マレイミド、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、他の極性ヘテロ環式ビニル化合物、スチレンスルホネート、アリル系アルコール、ビニルアルコール、上記のいずれかの酸とアミンの塩、 $C_1 \sim C_{13}$ アルコール、例えばメタノール、エタノール、メトキシエタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - メチル - 1 - プロパノール、1 - ペタノール、2 - ペタノール、3 - ペタノール、2 - メチル - 1 - ブタノール、1 - メチル - 1 - ブタノール、3 - メチル - 1 - ブタノール、1 - メチル - 1 - ペタノール、2 - メチル - 1 - ペタノール、3 - メチル - 1 - ペタノール、t - ブタノール、シクロヘキサノール、ネオデカノール、2 - エチル - 1 - ブタノール、3 - ヘプタノール、ベンジルアルコール、2 - オクタノール、6 - メチル - 1 - ヘプタノール、2 - エチル - 1 - ヘキサノール、3, 5 - ジメチル - 1 - ヘキサノール、3, 5, 5 - トリメチル - 1 - ヘキサノール、1 - デカノール、1 - ドデカノール、1 - ヘキサデカノール、1 - オクタデカノール、及び他の同様のアルコール、好ましくは $C_1 \sim C_{12}$ アルコールのアクリル酸又はメタクリル酸エステル、フルオロアクリレート、例えばエチル 2 - ペルフルオロオクチルアクリレート、スチレン、ポリスチレン、ビニルアセテート、ビニルクロリド、ビニリデンクロリド、ビニルプロ

30

40

50

ピオネート、 α -メチルスチレン、 t -ブチルスチレン、ブタジエン、シクロヘキサジエン、エチレン、プロピレン、ビニルトルエン、及びこれらの混合物。

【0008】

上記のモノマーを当業者に公知のいずれの重合技術によっても重合することができ、例えばフリーラジカル、アニオン又はカチオン重合、又は重縮合によって重合できる。制御したフリーラジカル重合を使用するのが好ましい。この最近の技術は特に“New Method of Polymer Synthesis”, Blackie Academic & Professional, London, 1995, Volume 2, 1頁、又はC. J. HawkerによるTrends Polym. Sci. 4, 183頁 (1996)に記載されており、特にMatyjasewski他によるJACS, 117, 5614頁 (1995)には原子移転によるフリーラジカル重合が記載されている。これらの技術により現在、アニオン又はカチオン重合の場合より工業化が容易に可能である作動条件下で“注文に応じて”非常に多種類のブロックコポリマーのフリーラジカル合成を行うことが可能となっており、従って、意図する適用の機能にポリマーの物理化学的性質を調整することが可能となっている。

本発明の化粧組成物で使用することが好ましいこうして重合したコポリマーはポリスチレン/ポリ(エチル2-ペルフルオロオクチルアクリレート)である。

【0009】

本発明によるブロックコポリマーは、10,000~500,000g/モル、好ましくは20,000~200,000g/モルの光散乱で測定した質量平均分子量を有する。ブロックコポリマーの割合は、化粧組成物の全質量に対して0.001質量%~10質量%、好ましくは0.1質量%~5質量%である。

本発明による化粧組成物は、本発明のブロックコポリマーが溶解又は分散可能な化粧品として受容可能な媒体を含む。この媒体は水及び/又は化粧品として受容可能な有機溶媒を含む。

“化粧品として受容可能な媒体”及び“化粧品として受容可能な溶媒”という表現は、ケラチン物質、例えば皮膚、爪、毛髪、まつげ、眉毛、唇及び身体及び顔のいずれかの領域と相溶性である媒体及び溶媒を意味する。

有機溶媒は組成物の全質量の0.5%~90%存在することができる。これらを以下から成る群から選択することができる：親水性有機溶媒、両親媒性有機溶媒及び親油性有機溶媒、及びこれらの混合物。

【0010】

親水性有機溶媒のうち挙げることができるのは例えば以下のものである：1~8の炭素原子を含む直鎖又は分岐した低級モノアルコール、例えばエタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロパノール又はイソブタノール；アセトン；6~80のエチレンオキシ単位を含むポリエチレングリコール；ポリオール、例えばプロピレングリコール、ブチレングリコール、グリセリン又はソルビトール；アルキル基が1~5の炭素原子を含むモノ-又はジアルキルイソソルビド、例えばジメチルイソソルビド；グリコールエーテル、例えばジエチレングリコールモノメチルエーテル又はモノエチルエーテル及びプロピレングリコールエーテル、例えばジプロピレングリコールメチルエーテル。

両親媒性有機溶媒のうち挙げることができるのは以下を含む：ポリオール、例えばポリプロピレングリコール(PPG)誘導体、例えばポリプロピレングリコールの脂肪酸エステル及びPPGの脂肪アルキルエーテル、例えばPPG-36オレエート及びPPG-23オレイルエーテル。

【0011】

挙げることができる親油性有機溶媒の例は以下を含む：炭化水素、例えばヘキサン、ヘプタン及びオクタン；モノカルボン酸又はポリカルボン酸エステル、例えばジイソプロピルアジペート、ジオクチルアジペート、アルキルベンゾエート及びジオクチルマレエート。本発明による化粧組成物はさらに例えば以下のような化粧品で常用する添加物から選択する一又は複数の添加物を含むこともできる：フィラー、顔料、着色剤、界面活性剤、日焼

10

20

30

40

50

け止め剤、天然又は合成のワックス、抗酸化剤、芳香剤、保存剤、封鎖剤、毛髪の損失を阻止する剤、抗フケ剤、泡安定剤、噴射剤、セラミド、ビタミン又はプロビタミン、又は他の周知の化粧用添加物。

当業者は任意の添加物及びその量を十分注意して選択して、本発明の組成物に本来備わっている有利な性質が目的とする添加によって悪影響を受けないようにするであろう。

【0012】

本発明による組成物は適切なかつ当業者に公知のいずれの形態にあることもでき、特にローション又はセラム型の溶液の形態；水性又は水性 - アルコール性ジェルの形態；水性相中に脂肪相を分散させて得られるエマルション（O/W）又は逆のエマルション（W/O）、多少濃密な液状の粘ちょう物、例えば多少油性のミルク及びクリーム。これらの組成物を通常の方法に従って製造する。 10

本発明による組成物を好ましくは毛髪用製品、特にヘアスタイルの保持又は毛髪の形成用の製品として使用する。これらはさらに毛髪に一時的な着色作用を及ぼし、又はUV照射の作用に対して毛髪を保護し、一方同時に毛髪に保持又は固定特性を提供する。

本発明による毛髪用組成物は好ましくはシャンプー、毛髪セットジェル又はローション、ブロー乾燥ローション、及び固定及びスタイリング組成物、例えばラッカー又はスプレーである。

ローションを種々の形態にパッケージすることが可能であり、特に気化器、ポンプ - 分配機付きのビン又はエアゾール容器中にパッケージして組成物を気化した形態又はムースの形態で提供することができる。このようにパッケージした形態は例えば毛髪を固定又は処 20 置するためのスプレー又はムースを得ることが望ましい場合に示される。

【0013】

本発明による処置方法は、組成物をリンスしたか又はリンスしていない毛髪に適用すること、好ましくはスプレーの形態で、ポンプ - 分配機付きのビン又はエアゾールを使用して適用することから成る。

本発明の態様によると、組成物をリンスしない形で使用することが好ましい。

本発明による毛髪形成方法は、本発明による組成物を頭髮の全体にスプレーし、組成物を放置して作用させかつ乾燥させることから成る。次いで毛髪を適用の前又は適用の直後に所望の形態にする。

乾燥時間は変更可能であり、組成物の性質に依存する。 30

くしで梳かした後、毛髪の艶が増しかつ非常に快適な感触になる。

以下の例は本発明を説明する意図のものであり、本質的に制限するものではない。

【0014】

【実施例】

例 1

組成物 1

以下の試薬からポリスチレン / ポリ（エチル 2 - ペルフルオロオクチルアクリレート）ジブロックポリマーを製造する：

－ モノマー 2：エチル 2 - ペルフルオロ

オクチルアクリレート（T_g = 40℃） 50 g 40

－ 開始剤：エチル 2 - ブロモイソブチレート

（EtOCOC(CH₃)₂Br（M=195 g/mol） 0.195 g

－ CuBr（M=143.5 g/mol）

（1×10⁻³モルに相当する量） 0.1425 g

－ リガンド：ピピリジン（M=156 g/mol）

（2×10⁻³モルに相当する量） 0.3125 g

上記の方法によって測定したポリスチレンとポリ（エチル 2 - ペルフルオロオクチルアクリレート）の屈折率はそれぞれ 1.59 と 1.35 である。両者の屈折率の相違は 0.1 より大きい。

【0015】

第 1 段階：ポリスチレンの製造

モノマーを予め蒸留する。

窒素の導入口を含む密閉反応器に開始剤の銅錯体とリガンドと一緒に混合し、次いでモノマー 1 を添加する。

窒素雰囲気下に混合物を 120℃ まで加熱し、次いで窒素の導入口を閉じて 120℃ で 4 時間反応させる。

第 2 段階：ポリスチレンの末端に第 2 のブロックを形成する

次いでモノマー 2 を添加し、混合物をさらに 120℃ で 4 時間反応させる。

反応後、反応混合物を放冷する。粘ちょうな緑色の溶液が得られ、これをジクロロメタンに溶解させる。ポリマー溶液を中性のアルミナ中を通過させ、得られた透明溶液を、メタノール / 水 (80 / 20) 混合物からポリマー / 沈殿剤比率 1 / 5 で沈殿させる。

96 g のポリマーが粘ちょうな製品の形態で得られ、これは 96 % の収率に相当する。

【 0016 】

テトラヒドロフラン (THF) 中のゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) で特徴付けると、生成物は 1 当量の直鎖のポリスチレンである。検出を光散乱で行う。ブロックコポリマーの質量平均分子量は 115,000 g / モルであり、多分散度は 1.6 に等しい。

このようにして得られたコポリマーは酢酸エチルに可溶性であり、得られたブロックコポリマーを組成物の全質量に対して 5 質量 % で酢酸エチルに導入して組成物 1 を製造する。

欧州人の天然の栗色の毛髪 1 房 2.5 g 当たり 1 g の割合で組成物 1 を適用する。

毛髪を開放した空气中で乾燥させると、未処理の毛髪に比較して顕著に改良された艶が見られる。

毛髪は柔らかくかつ増量した感覚がある。

処理した房をパネルにより試験し、結果を以下の表 1 にまとめる。

【 0017 】比較例 1組成物 A

シェル (Shell) 社から商品名 Kraton G1701 で入手可能なポリスチレン / ポリ (エチレン / ブチレン) ブロックポリマーを使用する。このコポリマーは 37 % のスチレンと 63 % のエチレン / ブチレンを含む。

ポリスチレンの屈折率は 1.59 であり、一方ポリ (エチレン / ブチレン) の屈折率は 1.5 である。

組成物の全質量に対して 5 質量 % で本ポリマーを酢酸エチルに導入して組成物 A を製造する。

欧州人の天然の栗色の毛髪 1 房 2.5 g 当たり 1 g の割合で組成物 A を適用する。

処理した房をパネルにより試験し、結果を以下の表 1 にまとめる。

【 0018 】比較例 2組成物 B

組成物 B を以下の成分から製造する：

フェニルシリコーン

(Dow Corning 556 流体化粧品) 0.1 %

アルコール 適量 100 %

ついで欧州人の天然の栗色の毛髪 1 房 2.5 g 当たり 1 g の割合で本組成物を適用する。

処理した房をパネルにより試験し、結果を以下の表 1 にまとめる。

10 人のパネルは処理した房と未処理の房の化粧特性を段階付ける：

- 感触の品質 (0 から 5、0 = 非常に不良、5 = 非常に良好)
- 柔らかさ (0 から 5、0 = 非常に粗い、5 = 非常に良好)
- 触れた後の指の透明さ (0 から 5、0 = 非常に不良、5 = 非常に透明)
- 艶 (0 から 5、0 = 鈍い、5 = 非常に艶やか)
- 艶の外観 (0 から 5、0 = 汚れた外観、5 = 完全に自然の外観)

【 0 0 1 9 】

結果を以下の表 1 に示す。

表 1

房	感触の品質	柔らかさ	指の透明さ	艶	艶の外観
組成物 1 で処理	4.25	3.5	4.25	4.5	4.0
組成物 A で処理	2.25	1.75	2.0	3.5	3.0
組成物 B で処理	1.25	2.25	1.75	4.0	0.75
未処理	4	3.25	5	2.75	4

10

表 1 に示された結果から、組成物 1 で処理した房は、組成物 A 及び B で処理した房より顕著に優れた化粧特性を有している。

特に、組成物 B で処理した房は毛髪が相互に付着する。これはくしで分離することができるが、毛髪が付着する作用は高頻度で再発し、毛髪に汚れた外観を与える。

これと対照的に、組成物 1 で処理した毛髪はこのような現象を全く示さない。この毛髪には相互に付着する傾向が全くない。未処理の毛髪と比較した組成物 1 の顕著に改良された艶も注目すべきである。組成物 1 で処理した毛髪さらに柔らかくかつ増量した感触がある。

20

【国際公開パンフレット】

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
24 janvier 2002 (24.01.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/05765 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : A61K 7/06,
C08F 293/00

(74) Mandataire : BUREAU D.A.CASALONGA JOSSE, 8,
avenue Percier, F-75008 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/02244

(81) États désignés (national) : AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GR, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TH, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international : 11 juillet 2001 (11.07.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
06/09445 18 juillet 2000 (18.07.2000) FR

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GI, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZW), brevet européen
(AM, AZ, BY, KG, KP, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, NG, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf l'USA) :
L'OREAL (FR/FR), 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

(72) Inventeurs ; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour l'USA seulement) : SAMAIN,
Henri (FR/FR), 14, rue du Cocoon, F-91570 Bièvres (FR),
MOUGIN, Nathalie (FR/FR), 18, rue Thon, F-75011 Paris
(FR), DALGA, Christophe (FR/FR), 20, rue Henri Bar-
basse, F-92390 Levallois-Perret (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: COSMETIC COMPOSITION CONTAINING A BLOCK COPOLYMER CONSISTING OF BLOCKS WITH DIFFER-
ENT REFRACTIVE INDICES

(54) Titre : COMPOSITION COSMETIQUE CONTENANT UN COPOLYMER SEQUENCÉ CONSTITUÉ DE SÉQUENCES
A INDICES DE RÉFRACTION DIFFÉRENTS

(57) Abstract: The invention concerns a cosmetic composition comprising, in a cosmetically acceptable medium, at least a block
copolymer consisting of at least two polymer blocks, each of the polymer blocks having a refractive index more or less by at least
0.1 unit than the refractive index of the neighbouring polymer block(s). Said composition can be used for hairstyling.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable,
au moins un copolymère séquencé constitué d'au moins deux séquences polymériques, chacune des séquences polymériques ayant un
indice de réfraction supérieur ou inférieur d'au moins 0,1 unité à l'indice de réfraction de la ou des séquences polymériques voisines.
Cette composition cosmétique peut être appliquée à la mise en forme des cheveux.

WO 02/05765 A1

COMPOSITION COSMÉTIQUE CONTENANT UN COPOLYMÈRE
SÉQUENCÉ CONSTITUÉ DE SÉQUENCES À INDICES DE
RÉFRACTION DIFFÉRENTS

5

La présente invention est relative à une composition cosmétique comprenant au moins un copolymère séquencé aux propriétés optiques particulières et à son application dans le traitement des cheveux, en particulier leur mise en forme.

En cosmétique, on utilise notamment des produits de coiffage pour augmenter le volume de la coiffure, mettre en forme les cheveux et maintenir la coiffure. Les produits actuels n'altèrent pas ou peu la brillance de la chevelure, mais ne l'améliorent pas non plus.

La demanderesse a trouvé de manière surprenante qu'en utilisant des compositions comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, des copolymères séquencés aux propriétés optiques particulières, on pouvait améliorer la brillance de manière importante tout en conservant l'aspect naturel des cheveux.

Par ailleurs, on s'est également aperçu que l'utilisation de ces compositions permettait d'avoir au toucher une sensation de cheveux plus épais.

Un objet de l'invention est donc une composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, un copolymère séquencé constitué d'au moins deux séquences polymères, chacune des séquences polymères ayant un indice de réfraction supérieur ou inférieur d'au moins 0,1 unité à l'indice de réfraction de la ou des séquences polymères voisines.

L'invention a encore pour objet un procédé de traitement des cheveux.

Un autre objet de l'invention est constitué par un procédé de mise en forme des cheveux.

D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des divers exemples qui suivent.

La composition cosmétique conforme à l'invention comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un copolymère séquencé constitué d'au moins deux séquences polymères A et B, chacune des séquences polymères A ayant un indice de réfraction supérieur ou inférieur d'au moins 0,1 unité à l'indice de réfraction de la ou des séquences polymères B voisines.

L'indice de réfraction est mesuré sur des échantillons, sous forme de films, d'un polymère constitué par le(s) monomère(s) d'une séquence. Ce film polymère est formé par enduction sur une plaquette de silicium et on effectue la mesure de l'indice de réfraction par ellipsométrie en modulation de phase sur un appareil de Jobin Yvon, Uvisel DH10. Les conditions de mesure sont les suivantes :

- angle d'incidence : 70 °
- diamètre du faisceau : 1 mm
- temps d'intégration : 200 ms.

L'appareil permet de déterminer l'épaisseur de la couche d'oxyde qui a pu se former naturellement à l'air sur la plaquette de silicium, l'épaisseur du polymère et son indice de réfraction pour des longueurs d'onde de 248 à 827 nm, de préférence de 400 à 700 nm.

Chaque séquence du copolymère séquencé est donc caractérisée par un indice de réfraction. Si on désigne par n_A l'indice de réfraction d'une séquence A du copolymère séquencé et par n_B l'indice de réfraction de la séquence B adjacente du copolymère séquencé, ces deux indices doivent satisfaire à la condition suivante :

$$|n_A - n_B| \geq 0,1.$$

Le nombre de séquences présentes dans le copolymère séquencé de l'invention est supérieur ou égal à 2, de préférence il est égal à 2 ou 3.

Les copolymères séquencés qui conviennent dans l'invention, sont synthétisés à partir des monomères notamment choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé ou non, le

WO 02/05765

PCT/FR01/02244

3

- méthacrylamide, le N-t-butylacrylamide, l'acide maléique et ses demi-esters, l'anhydride maléique, l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'acrylamide, les (méth)acrylates hydroxylés tels que le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le chlorure de diallyldiméthylammonium, la
- 5 vinylpyrrolidone, les éthers vinyliques tels que le méthyléther vinylique, les maléimides, la vinylpyridine, le vinylimidazole, d'autres composés hétérocycliques vinyliques polaires, les styrène-sulfonates, les alcools allyliques, les alcools vinyliques, les sels de l'un quelconque des acides et amines énumérés ci-dessus, les esters d'acide acrylique ou
- 10 méthacrylique des alcools en C₁-C₁₈, comme le méthanol, l'éthanol, le méthoxyéthanol, le 1-propanol, le 2-propanol, le 1-butanol, le 2-méthyl-1-propanol, le 1-pentanol, le 2-pentanol, le 3-pentanol, le 2-méthyl-1-butanol, le 1-méthyl-1-butanol, le 3-méthyl-1-butanol, le 1-méthyl-1-pentanol, le 2-méthyl-1-pentanol, le 3-méthyl-1-pentanol, le t-butanol, le
- 15 cyclohexanol, le néodécanol, le 2-éthyl-1-butanol, le 3-heptanol, l'alcool benzylique, le 2-octanol, le 6-méthyl-1-heptanol, le 2-éthyl-1-hexanol, le 3,5-diméthyl-1-hexanol, le 3,5,5-triméthyl-1-hexanol, le 1-décanol, le 1-dodécanol, le 1-hexadécanol, le 1-octadécanol, et autres similaires, de préférence des alcools en C₁-C₁₂, les acrylates fluorés tels que le 2-
- 20 perfluorooctylacrylate d'éthyle ; le styrène ; un polystyrène ; l'acétate de vinyle ; le chlorure de vinyle ; le chlorure de vinylidène ; le propionate de vinyle ; l'alpha-méthylstyrène ; le t-butylstyrène ; le butadiène ; le cyclohexadiène ; l'éthylène ; le propylène ; le vinyltoluène ; et leurs mélanges.
- 25 Les monomères ci-dessus peuvent être polymérisés par une quelconque technique de polymérisation connue de l'homme de métier, par exemple, par polymérisation radicalaire, anionique ou cationique, ou par polycondensation. On utilise de préférence une polymérisation radicalaire contrôlée. Cette technique récente est notamment décrite dans
- 30 "New Method of Polymer Synthesis", Blackie Academic & Professional, Londres, 1995, volume 2, page 1, ou *Trends Polym. Sci.* 4, page 183 (1996) de C. J. Hawker), et en particulier, *JACS*, 117, page 5614 (1995), de Matyjaszewski *et al.* décrit la polymérisation radicalaire par transfert d'atome. Ces techniques permettent à présent de synthétiser par voie

radicalaire une très grande variété de copolymères séquencés "sur mesure" dans des conditions opératoires plus facilement industrialisables que cela n'était le cas pour la polymérisation anionique ou cationique, et permet ainsi un ajustement des propriétés physico-chimiques des polymères en fonction de l'application envisagée.

Le copolymère ainsi polymérisé, que l'on utilise de préférence dans la composition cosmétique de l'invention est un polystyrène/poly(2-perfluorooctylacrylate d'éthyle).

Les copolymères séquencés selon l'invention présentent une masse molaire moyenne en poids, mesurée par diffusion de la lumière, comprise entre 10 000 et 500 000 g/mol, et de préférence entre 20 000 et 200 000 g/mol.

La proportion de copolymère(s) séquencé(s) est comprise entre 0,001 et 10 % en poids, de préférence entre 0,1 et 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition cosmétique.

Les compositions cosmétiques selon l'invention contiennent un milieu cosmétiquement acceptable dans lequel le copolymère séquencé de l'invention peut être soluble ou dispersé. Ce milieu comprend de l'eau et/ou des solvants organiques cosmétiquement acceptables.

Par milieu et solvant cosmétiquement acceptables, on entend un milieu et un solvant compatibles avec toutes les matières kératiniques telles que la peau, les ongles, les cheveux, les cils et sourcils, les lèvres et toute autre zone du corps et du visage.

Les solvants organiques peuvent représenter de 0,5 à 90% du poids total de la composition. Ils peuvent être choisis dans le groupe constitué par les solvants organiques hydrophiles, les solvants organiques amphiphiles, les solvants organiques lipophiles et leurs mélanges.

Parmi les solvants organiques hydrophiles, on peut citer, par exemple, des mono-alcools inférieurs, linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 8 atomes de carbone comme l'éthanol, le propanol, le butanol, l'isopropanol, l'isobutanol; l'acétone; des polyéthylèneglycols comportant de 6 à 80 motifs éthylèneoxy; des polyols tels que le propylèneglycol, le butylèneglycol, le glycérol, le sorbitol; les mono- ou di-alkyl-isosorbides dont les groupements alkyle comportent de 1 à 5

atomes de carbone comme le diméthylisosorbide ; les éthers de glycol comme l'éther monométhylique ou mono-éthylique de diéthylèneglycol et les éthers de propylèneglycol comme l'éther méthylique de dipropylèneglycol.

5 Comme solvants organiques amphiphiles, on peut citer des polyols tels que des dérivés de polypropylèneglycol (PPG) comme les esters de polypropylèneglycol et d'acide gras, les éthers de PPG et d'alcool gras, par exemple, l'oléate de PPG-36 et l'éther oléylique de PPG-23.

10 Comme solvants organiques lipophiles, on peut citer, par exemple, les hydrocarbures tels que l'hexane, l'heptane et l'octane ; les esters d'acides monocarboxyliques ou polycarboxyliques tels que l'adipate de diisopropyle, l'adipate de dioctyle, les benzoates d'alkyle, le malate de dioctyle.

La composition cosmétique selon l'invention peut comprendre en
15 outre un ou plusieurs adjuvants choisis parmi les adjuvants classiques utilisés en cosmétique tels que, par exemple, les charges, les pigments, les colorants, les tensio-actifs, les filtres solaires, les cires naturelles ou synthétiques, les anti-oxydants, les parfums, les conservateurs, les séquestrants, les agents anti-chute des cheveux, les agents anti-
20 pelliculaires, les stabilisateurs de mousse, les agents propulseurs, les céramides, les vitamines ou provitamines, ou d'autres adjuvants cosmétiques bien connus.

L'homme de métier veillera à choisir le ou les éventuels additifs et leur quantité de manière à ce que les propriétés avantageuses attachées
25 intrinsèquement à la composition de l'invention ne soient pas altérées par l'addition envisagée.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous toutes les formes appropriées et connues de l'homme de métier, notamment sous forme de solutions du type lotions ou sérums ; sous
30 forme de gels aqueux ou hydroalcooliques ; sous forme d'émulsions obtenues par dispersion d'une phase grasse dans une phase aqueuse (H/E) ou inversement (E/H), de consistance liquide plus ou moins épaisse telle que des laits et des crèmes plus ou moins onctueuses. Ces compositions sont préparées selon les méthodes usuelles.

WO 02/05765

PCT/FR01/02244

6

Les compositions selon l'invention sont de préférence utilisées comme produits capillaires, notamment pour le maintien de la coiffure ou la mise en forme des cheveux. Elles peuvent en outre donner des effets temporaires de coloration aux cheveux, ou bien assurer la protection des cheveux contre les effets des radiations UV, tout en apportant des propriétés de maintien ou de fixation des cheveux.

Les compositions capillaires, selon l'invention, sont de préférence des shampooings, des gels, des lotions de mises en pli, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation et de coiffage telles que des laques ou spray.

Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes, notamment dans des vaporisateurs, des flacons-pompe ou dans des récipients aérosol afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une mousse pour la fixation ou le traitement des cheveux.

Le procédé de traitement selon l'invention consiste à appliquer la composition sur les cheveux rincés ou non, de préférence sous la forme d'un spray, soit à l'aide d'un flacon pompe, soit à l'aide d'un aérosol.

Selon un mode de réalisation de cette invention, les compositions sont de préférence utilisées en mode non rincé.

Le procédé de mise en forme des cheveux selon l'invention consiste à pulvériser sur l'ensemble de la chevelure une composition selon l'invention, à laisser agir et sécher la composition. Les cheveux peuvent être alors mis dans la forme souhaitée, soit avant l'application, soit immédiatement après.

Le temps de séchage peut être variable et est fonction de la nature de la composition.

Les cheveux, après peignage, présentent une brillance accrue et une qualité de toucher très agréable.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer la présente invention sans présenter un caractère limitatif.

WO 02/05765

PCT/FR01/02244

7

EXEMPLE 1

Composition 1

- 5 On prépare le polymère diséquence polystyrène/poly(2-perfluorooctylacrylate d'éthyle) à partir des réactifs suivants :
- monomère 2 : 2-perfluorooctylacrylate d'éthyle
($T_g = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) 50 g
 - amorceur : 2-bromoisobutyrate d'éthyle
($\text{EtOCOC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ ($M = 195\text{ g/mol}$) 0,195 g
 - CuBr ($M = 143,5\text{ g/mol}$)
(quantité correspondant à 1×10^{-3} mole) 0,1425 g
 - Ligand : bipyridine ($M = 156\text{ g/mol}$)
(quantité correspondant à 2×10^{-3} mole) 0,3125 g
- 15 Les indices de réfraction, tels que mesurés selon la méthode indiquée ci-dessus, du polystyrène et du poly(2-perfluorooctylacrylate d'éthyle) valent respectivement 1,59 et 1,35. La différence entre les deux indices de réfraction est bien supérieure à 0,1.
- 20 Première étape : préparation du polystyrène
Les monomères sont distillés au préalable.
Dans un réacteur hermétique et comportant une arrivée d'azote, on mélange l'amorceur, le complexe de cuivre et le ligand, puis on ajoute le monomère 1.
- 25 On chauffe sous azote à $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, puis on laisse réagir à $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 4 heures en coupant l'arrivée d'azote.
- Deuxième étape : formation de la deuxième séquence à l'extrémité du polystyrène
- 30 On ajoute alors le monomère 2 et on laisse à nouveau réagir pendant 4 heures à $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.
Après réaction, on laisse refroidir le mélange réactionnel. On obtient une solution visqueuse verte que l'on dissout dans le dichlorométhane. On fait passer la solution de polymère sur de l'alumine

neutre et on fait précipiter la solution limpide obtenue dans un mélange méthanol/eau (80/20) avec un rapport polymère/précipitant de 1/5.

On obtient 96 g de polymère se présentant sous la forme de produit visqueux, ce qui correspond à un rendement de 96 %.

5 On caractérise le produit par chromatographie par perméation de gel (CPG) dans du tétrahydrofurane (THF), avec un équivalent de polystyrène linéaire. La détection se fait par diffusion de lumière. Le copolymère séquencé présente une masse molaire moyenne en poids de 115 000 g/mol et l'indice de polydispersité est égal à 1,6.

10 Le copolymère ainsi obtenu est soluble dans l'acétate d'éthyle et on prépare la composition 1 en introduisant dans l'acétate d'éthyle 5 % en poids du copolymère séquencé obtenu, par rapport au poids total de la composition.

On applique la composition 1 à raison de 1 g pour une mèche de 15 2,5 g de cheveux châtons européens naturels.

On laisse sécher les cheveux à l'air libre et on note, par rapport aux cheveux non traités, une brillance nettement améliorée.

Les cheveux sont doux et présentent du corps au toucher.

20 Les mèches de cheveux traitées sont testées par un jury et les résultats sont regroupés dans le tableau 1 ci-dessous.

EXEMPLE COMPARATIF 1

25

Composition A

On utilise le polymère séquencé polystyrène/poly(éthylène/butylène) disponible auprès de la société SHELL sous la dénomination commerciale KRATON G1701. Ce copolymère présente 37 % de styrène 30 et 63 % d'éthylène/butylène.

Le polystyrène présente un indice de réfraction de 1,59 tandis que le poly(éthylène/butylène) présente un indice de réfraction de 1,5.

WO 02/05765

PCT/FR01/02244

9

La composition A est préparée par introduction de 5 % en poids du polymère dans l'acétate d'éthyle, par rapport au poids total de la composition.

On applique la composition A à raison de 1 g pour une mèche de 2,5 g de cheveux châtain européens naturels.

Les mèches de cheveux traitées sont testées par un jury et les résultats sont regroupés dans le tableau 1 ci-dessous.

10 EXEMPLE COMPARATIF 2

Composition B

On prépare la composition B à partir des composants suivants :

15	Silicone phénylée (DOW CORNING 556 fluid cosmetic)	0,1 %
	Alcool	qsp 100 %

On applique ensuite cette composition à raison de 1 g pour une mèche de 2,5 g de cheveux châtain européens naturels.

Les mèches de cheveux traitées sont testées par un jury et les résultats sont regroupés dans le tableau 1 ci-dessous.

Un jury de 10 personnes note les caractéristiques cosmétiques des mèches traitées et non-traitées :

- qualité du toucher (de 0 à 5, 0 = très mauvaise, 5 = très bonne),
- douceur (de 0 à 5, 0 = très rêche, 5 = très bonne),
- propreté des doigts après toucher (de 0 à 5, 0 = très mauvais, 5 = très propre),
- 30 - brillance (de 0 à 5, 0 = terne, 5 = très brillant),
- aspect de la brillance (de 0 à 5, 0 = aspect sale, 5 = aspect parfaitement naturel).

Les résultats sont indiqués dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Mèches	Qualité du toucher	Douceur	Propreté des doigts	Brillance	Aspect de la brillance
traitées par la composition 1	4,25	3,5	4,25	4,5	4,0
traitées par la composition A	2,25	1,75	2,0	3,5	3,0
traitées par la composition B	1,25	2,25	1,75	4,0	0,75
non-traitées	4	3,25	5	2,75	4

5

D'après les résultats indiqués dans le tableau 1, les mèches traitées par la composition 1 présentent des caractéristiques cosmétiques nettement meilleures que celles des mèches traitées par les compositions A et B.

10

En particulier, pour les mèches traitées par la composition B, les cheveux collent les uns aux autres. On peut les séparer par un coup de peigne, mais l'effet collant des cheveux réapparaît très vite, donnant un aspect sale aux cheveux.

15

Par contre, les cheveux traités par la composition 1 ne présentent pas du tout ce phénomène. Les cheveux n'ont aucune tendance à se coller les uns aux autres. Nous notons également pour la composition 1, par rapport aux cheveux non traités, une brillance nettement améliorée. Les cheveux traités par la composition 1 sont également doux et

20

présentent du corps au toucher.

REVENDECATIONS

1. Composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un copolymère séquencé, caractérisée en ce que ledit copolymère séquencé est constitué d'au moins deux séquences polymères A et B, chacune des séquences polymères A ayant un indice de réfraction supérieur ou inférieur d'au moins 0,1 unité à l'indice de réfraction de la ou des séquences polymères B voisines.
2. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le nombre de séquences présentes dans le copolymère séquencé est supérieur ou égal à 2.
3. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le nombre de séquences présentes dans le copolymère séquencé est égal à 2 ou 3.
4. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les séquences sont préparées à partir des monomères choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé ou non, le méthacrylamide, le N-t-butylacrylamide, l'acide maléique et ses demi-esters, l'anhydride maléique, l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'acrylamide, les (méth)acrylates hydroxylés tels que le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le chlorure de diallyldiméthylammonium, la vinylpyrrolidone, les éthers vinyliques, les maléimides, la vinylpyridine, le vinylimidazole, d'autres composés hétérocycliques vinyliques polaires, les styrène-sulfonates, les alcools allyliques, les alcools vinyliques, les sels de l'un quelconque des acides et amines énumérés ci-dessus, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique des alcools en C₁-C₁₈, les acrylates fluorés, le styrène, un polystyrène, l'acétate de vinyle, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le propionate de vinyle, l'alpha-méthylstyrène, le t-butylstyrène, le butadiène, le cyclohexadiène, l'éthylène, le propylène, le vinyltoluène, et leurs mélanges.

5. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce ledit copolymère séquencé est un copolymère polystyrène/poly(2-perfluorooctylacrylate d'éthyle).
6. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit polymère séquencé a une masse molaire moyenne en poids, mesurée par diffusion de la lumière, comprise entre 10 000 et 500 000 g/mol.
7. Composition cosmétique selon la revendication 8, caractérisée en ce que ledit polymère séquencé a une masse molaire moyenne en poids comprise entre 20 000 et 200 000 g/mol.
8. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la proportion de copolymère séquencé est comprise entre 0,001 et 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition cosmétique.
9. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit copolymère séquencé est soluble ou dispersé dans le milieu cosmétiquement acceptable.
10. Composition cosmétique selon la revendication 9, caractérisée en ce que ledit milieu cosmétiquement acceptable comprend de l'eau et/ou des solvants organiques cosmétiquement acceptables.
11. Composition cosmétique selon la revendication 10, caractérisée en ce que les solvants organiques cosmétiquement acceptables sont choisis parmi les solvants organiques hydrophiles, les solvants organiques amphiphiles, les solvants organiques lipophiles et leurs mélanges.
12. Composition cosmétique selon la revendication 11, caractérisée en ce que les solvants organiques hydrophiles sont choisis parmi les alcools inférieurs, linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 8 atomes de carbone, l'acétone, les polyéthylèneglycols comportant de 6 à 80 motifs éthylèneoxy, les polyols, les mono- ou di-alkylisorbides dont les groupements alkyle ont de 1 à 5 atomes de carbone, et les éthers de glycol.

WO 02/05765

PCT/FR01/02244

13

13. Composition cosmétique selon la revendication 11, caractérisée en ce que les solvants organiques amphiphiles sont choisis parmi les dérivés de polypropylène glycol (PPG) comme les esters de polypropylène glycol et d'acide gras, et les éthers de PPG et d'alcool gras.

5 14. Composition cosmétique selon la revendication 11, caractérisée en ce que les solvants organiques lipophiles sont choisis parmi les hydrocarbures, les esters d'acides monocarboxyliques ou polycarboxyliques.

10 15. Composition cosmétique selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'un produit capillaire.

15 16. Composition cosmétique selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle permet la mise en forme des cheveux et le maintien de la coiffure.

17. Procédé de traitement des cheveux, caractérisé en ce que l'on leur applique au moins une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.

20 18. Procédé de mise en forme des cheveux, caractérisé en ce que l'on pulvérise sur les cheveux au moins une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, et après avoir laissé agir et sécher, on met les cheveux dans la forme souhaitée.

19. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, comme produit de coiffage.

25

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/FR 01/02244
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A61K/06 C08F293/00 According to International Patent Classification (IPC) or by both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A61K C08F Documentation searched other than a literature documentation to the extent that such documents are included in the files searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base used, where practical, records/terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim no.
X	US 5 840 291 A (TSUBAKIHARA MISAO ET AL) 24 November 1998 (1998-11-24) claims 1-5	1-3
X	FR 2 743 297 A (OREAL) 11 July 1997 (1997-07-11) claims 1-43	1-3
X	EP 0 916 689 A (WITCO CORP) 19 May 1999 (1999-05-19) claims 1-10	1-3
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of text C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: ** document defining the general state of the art, which is not considered to be of particular relevance *** document published on or after the international filing date * document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another document or other special reason (see "Remarks") * document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other practice * document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed * later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention * document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel, or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone * document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art * document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
31 October 2001		08/11/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5618, Palaisatin 2 N. - 2200 Rue de la Tel. (+31-70) 340-0000, Tx. 31 651 000 n. Fax: (+31-70) 340-0016		Authorized officer Stienon, P

Form PCT/ISA/210 (revised text, July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/FR 01/02244

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5340291 A	24-11-1998	CN 1158720 A	10-09-1997
		EP 0766957 A1	09-04-1997
		JP 9157339 A	17-06-1997
		KR 239195 B1	01-02-2000
FR 2743297 A	11-07-1997	FR 2743297 A1	11-07-1997
		CA 2213995 A1	17-07-1997
		DE 69602431 D1	17-06-1999
		DE 69602431 T2	09-09-1999
		EP 0814764 A1	07-01-1998
		ES 2134022 T3	16-09-1999
		WO 9725021 A1	17-07-1997
		JP 2974419 B2	10-11-1999
		JP 10509742 T	22-09-1998
EP 0916689 A	19-05-1999	BR 9815301 A	24-10-2000
		EP 0916689 A1	19-05-1999
		SG 66501 A1	21-03-2000

Form PCT/ISA/210 (quest. family members) July 1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de famille de brevets

Demande internationale No
PCT/FR 01/02244

Document brevet cité ou rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets	Date de publication
US 5840291 A	24-11-1998	CN 1158720 A	10-09-1997
		EP 0766957 A1	09-04-1997
		JP 9157339 A	17-06-1997
		KR 239195 B1	01-02-2000
FR 2743297 A	11-07-1997	FR 2743297 A1	11-07-1997
		CA 2213995 A1	17-07-1997
		DE 69602431 D1	17-06-1999
		DE 69602431 T2	09-09-1998
		EP 0814764 A1	07-01-1998
		ES 2134022 T3	16-09-1999
		NO 9725021 A1	17-07-1997
		JP 2974419 B2	10-11-1999
		JP 10509742 T	22-09-1998
EP 0916689 A	19-05-1999	BR 9815301 A	24-10-2000
		EP 0916689 A1	19-05-1999
		SG 66501 A1	21-03-2000

Formule PCT/ISA/210 (annexe aux articles de la loi) (2003)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 F 297/08

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(74)代理人 100084009

弁理士 小川 信夫

(74)代理人 100082821

弁理士 村社 厚夫

(74)代理人 100086771

弁理士 西島 孝喜

(74)代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(72)発明者 サメン アンリ

フランス エフ 9 1 5 7 0 ビエーブル リュー デュ コトー 1 4

(72)発明者 モウガン ナサリエ

フランス エフ 7 5 0 1 1 パリ リュー テイトン 1 8

(72)発明者 ドーガ クリストフ

フランス エフ 9 2 3 0 0 ラヴァルア ペレ リュー アンリ パルピュス 2 0

F ターム(参考) 4C083 AC351 AC352 AD091 AD092 BB53 CC31 CC32 CC38 DD08 DD22

DD23 DD31 DD38 DD39 DD41 EE06 EE07 EE25 EE28 EE29

FF01

4J026 HA06 HA35 HA40 HA49 HB11 HB40 HB43 HB45 HB48 HE01