

(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2010-519188

(P2010-519188A)

(43) 公表日 平成22年6月3日(2010. 6. 3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
A 6 1 K 8/64 (2006.01)	A 6 1 K 8/64	4 C 0 8 3
A 6 1 Q 5/02 (2006.01)	A 6 1 Q 5/02	
A 6 1 Q 5/06 (2006.01)	A 6 1 Q 5/06	
A 6 1 Q 1/10 (2006.01)	A 6 1 Q 1/10	
A 6 1 Q 19/10 (2006.01)	A 6 1 Q 19/10	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 45 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-549452 (P2009-549452)	(71) 出願人	391023932
(86) (22) 出願日	平成20年2月12日 (2008. 2. 12)		ロレアル
(85) 翻訳文提出日	平成21年10月19日 (2009. 10. 19)		フランス国パリ, リュ ロワイヤル 1 4
(86) 国際出願番号	PCT/FR2008/050209	(74) 代理人	100109726
(87) 国際公開番号	W02008/104694		弁理士 園田 吉隆
(87) 国際公開日	平成20年9月4日 (2008. 9. 4)	(74) 代理人	100101199
(31) 優先権主張番号	0753314		弁理士 小林 義敦
(32) 優先日	平成19年2月16日 (2007. 2. 16)	(72) 発明者	ルエンゴ, グスタボ
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		フランス国 エフ-7 7 1 4 4 モントヴ
(31) 優先権主張番号	60/904, 177		ラン, セー リュ ボンヌ ムーシュ
(32) 優先日	平成19年3月1日 (2007. 3. 1)		5 4
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	ジェグー, グエナエル
			フランス国 エフ-9 1 2 4 0 サン ミ
			シェル シュール オルジュ, リュ デ
			サブロン, 2 9
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ケラチン物質の美容処理方法とグラフト化アミノ酸ポリマー含有組成物

(57) 【要約】

本発明は、カチオン性官能基を有するアミノ酸モノマー単位を含むポリマー骨格を有し、該骨格の全て又は一部に共有結合して親水性グラフト部を有するポリマーを含有する化粧品用組成物を適用することを含む、ケラチン繊維、特に毛髪美容処理方法に関する。

同様に、本発明は、前記ポリマーと化粧品的に許容可能な媒体を含有する化粧品用組成物に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ケラチン繊維の機械的強度及び／又はもつれのほぐれ易さを改善するための美容処理方法において、化粧品的に許容可能な媒体中に、カチオン性官能基を有するアミノ酸モノマー単位を含むポリマー骨格を有し、該骨格の全て又は一部に共有結合した親水性グラフト部を有する少なくとも一のポリマーを含有してなり、該親水性グラフト部が、2以下のlog p値を有する少なくとも2の親水性モノマー単位の繰り返しを含む化粧品用組成物を該繊維に適用することを含む方法。

【請求項 2】

毛髪、特に敏感な毛髪、さらにはダメージを受けた又は弱化した毛髪の破断を防止するための、請求項 1 に記載の美容処理方法。

10

【請求項 3】

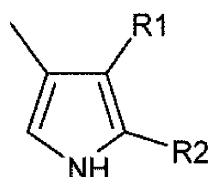
毛髪、特に敏感な毛髪、さらにはダメージを受けた又は弱化した毛髪を修復及び／又は補強するための、請求項 1 に記載の美容処理方法。

【請求項 4】

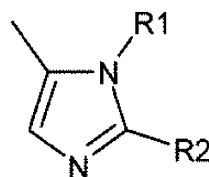
カチオン性官能基が、

- グアニジノ及びアミジノ部分；
- 式-NR₁R₂又は-N⁺R₁R₂R₃の基であり、ここでR₁、R₂及びR₃は互いに独立して、(i)水素原子、又は(ii)場合によっては芳香族、飽和又は不飽和で、直鎖状、分枝状又は環状であり、1～18の炭素原子を有し、O、N、S、F、Si及びPから選択される1～10のヘテロ原子を有することができるアルキル基、又は(iii)R₁及びR₂が窒素原子と共同して、全体で5、6、7又は8の原子、特に4、5又は6の炭素原子、及び／又はO、S及びNから選択される2～4のヘテロ原子を有し、場合によっては芳香族、飽和又は不飽和の第1の環を形成し；該第1の環が、5、6又は7の原子、特に4、5、6又は7の炭素原子、及び／又はO、S及びNから選択される2～4のヘテロ原子をそれぞれ有し、一又は複数の他の、場合によっては芳香族、飽和又は不飽和の環と縮合可能であるものを表す基；
- 次の基；

20



及び



30

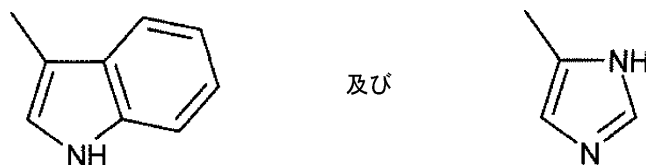
[上式中、R₁及びR₂は互いに独立して、水素；場合によっては芳香族、飽和又は不飽和で、直鎖状、分枝状又は環状であり、1～18の炭素原子を有し、O、N、S、F、Si及びPから選択される1～10のヘテロ原子を有することができるアルキル基、又はR₁及びR₂が共同して、全体で5、6、7又は8の原子、特に5又は6の炭素原子、及び／又はO、S及びNから選択される2～4のヘテロ原子を有し、場合によっては芳香族、飽和又は不飽和の環を形成するものから選択可能である]

40

から選択される、請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

カチオン性官能基が、NH₂基、グアニジノ、及び以下のもの：



から選択される、請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

カチオン性アミノ酸モノマーがリジン、オルニチン、アルギニン、ヒスチジン、グルタミン及びトリプトファン、及びそれらの混合物から選択される、請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 7】

ポリマー骨格が、

- 特にポリリジン、ポリオルニチン、ポリアルギニン、ポリヒスチジン、ポリグルタミン又はポリトリプトファン型のホモポリマー；
- カチオン性アミノ酸モノマー、特にポリ(リジン-コ-オルニチン)型のもののみからなるコポリマー；
- カチオン性アミノ酸モノマーと付加的なモノマーとの混合物からなるコポリマー；

から選択される、請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 8】

付加的なモノマーが、

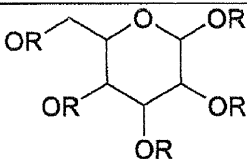
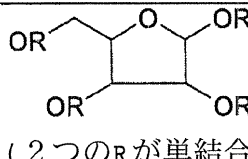
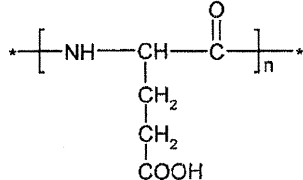
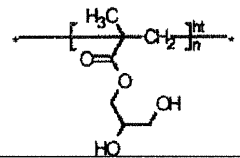
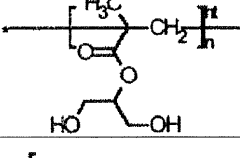
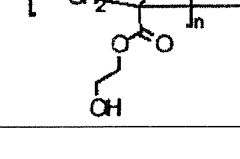
- 非カチオン性アミノ酸モノマー、特にアラニン、ロイシン又はイソロイシン、セリン、スレオニン、システイン、アスパラギン酸、グリシン、バリン、アスパラギン、フェニルアラニン、チロシン、グルタミン酸又はプロリン；
- ポリアルキレングリコールモノマー、特にポリエチレングリコール；
- ビニルモノマー、特に(メタ)アクリル酸及び/又は(メタ)アクリルアミドモノマー、及び/又は糖類、エステル、エーテル、カルボナート、ウレタン、及び尿素モノマー、及びそれらの混合物；

から選択される、請求項 7 に記載の方法。

30

【請求項 9】

親水性モノマー単位が、単独で又は混合物として、次の単位：

-CH ₂ -O-	-CH ₂ -CH(OCH ₃)-
-CH ₂ -CH ₂ -O-	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-
-CH ₂ -CH(OH)-	-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-
 (2つのRが単結合を表し、他の3つのRがHを表す)	 (2つのRが単結合を表し、他の2つのRがHを表す)
 (グルタミン酸)	
	
	
	

10

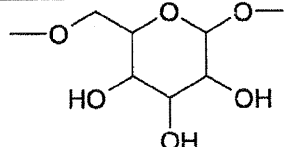
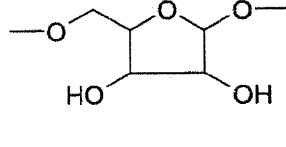
20

30

から選択される、請求項1ないし8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

親水性モノマー単位が、単独で又は混合物として、次の単位：

-CH ₂ -CH ₂ -O-		
---------------------------------------	---	--

40

から選択される、請求項1ないし9のいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】

親水性グラフト部が、単独で又は混合物として、次のもの：

- 多糖類、特にデキストラン、アミロース、セルロース及びその誘導体、例えばヒドロキシプロピルセルロース又はヒドロキシプロピルメチルセルロース；糖アミノグリカン類(GAGs)、及び特にヒアルロン酸；
- ポリアミノ酸、特にポリ(グルタミン酸)、ポリ(セリン)、ポリ(スレオニン)、ポリ(グルタミン)、ポリ(サルコシン)、及びそれらのコポリマー；
- ポリアルキレンオキシド類、及び特にポリエチレンオキシド；
- 特に、単独で又は混合物として、ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリビニルピロリドン

50

、ポリビニルメチルエーテル、ポリメチルオキサゾリン、ポリ(ヒドロキシプロピルメタクリルアミド)、ポリビニルアルコール、及びポリ(アクリル酸)から選択される親水性モノマーを100重量%含有する、合成の親水性ポリマー；

から選択される、請求項1ないし10のいずれか1項に記載の方法。

【請求項12】

親水性グラフト部が、単独で又は混合物として、多糖類、特にデキストラン及びヒアルロン酸；ポリアルキレンオキシド類、及び特にポリエチレンオキシド；及びポリ(ヒドロキシプロピルメタクリルアミド)から選択される、請求項1ないし11のいずれか1項に記載の方法。

【請求項13】

ポリマーが、1%～99%、特に2%～50%、好ましくは3%～45%、より好ましくは4%～35%、さらには5%～25%のグラフト度を有する、請求項1ないし12のいずれか1項に記載の方法。

【請求項14】

ポリマーが、化粧品用組成物の重量に対して0.01重量%～30重量%、好ましくは0.1重量%～20重量%、特に0.5重量%～10重量%、さらには1重量%～5重量%で存在する、請求項1ないし13のいずれか1項に記載の方法。

【請求項15】

化粧品用組成物をすすぐ工程、及び/又はケラチン繊維を加熱処理する工程をさらに含む、請求項1ないし14のいずれか1項に記載の方法。

【請求項16】

化粧品的に許容可能な媒体中に、カチオン性官能基を有するアミノ酸モノマー単位を含むポリマー骨格を有し、該骨格の全て又は一部に共有結合した親水性グラフト部を有する少なくとも一のポリマーを含有してなり、該親水性グラフト部が、2以下のlog p値を有し、単独で又は混合物として、次のもの：

- アミロース、セルロース及びその誘導体、例えばヒドロキシプロピルセルロース又はヒドロキシプロピルメチルセルロース；糖アミノグリカン類(GAGs)、及び特にヒアルロン酸；

- ポリアミノ酸、特にポリ(グルタミン酸)、ポリ(セリン)、ポリ(スレオニン)、ポリ(グルタミン)、ポリ(サルコシン)、及びそれらのコポリマー；

- 単独で又は混合物として、ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリメチルオキサゾリン、ポリ(ヒドロキシプロピルメタクリルアミド)、及びポリ(アクリル酸)から選択される親水性モノマーを100重量%含有する、合成の親水性ポリマー；

から選択される、少なくとも2の親水性モノマー単位の繰り返しを含む化粧品用組成物。

【請求項17】

化粧品的に許容可能な媒体中に、噴霧剤；炭素油；シリコーン油；C8-C40アルコール類、C8-C40エステル、C8-C40酸類；非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、双性イオン性界面活性剤；サンスクリーン剤；水和剤；抗フケ剤；酸化防止剤；還元剤；酸化ベース；カップラー、酸化剤、直接染料；毛髪のアート化剤；真珠光沢剤及び乳白剤；可塑剤又はコアレッサー；ヒドロキシ酸；顔料；フィラー；シリコーン類；増粘剤；及びそれらの混合物から選択される少なくとも一の化粧品用成分を含有してなる、請求項16に記載の化粧品用組成物。

【請求項18】

化粧品用組成物の全重量に対して0.01重量%～30重量%、好ましくは0.1重量%～20重量%、特に0.5重量%～10重量%、さらには1重量%～5重量%で、前記ポリマーが存在する、請求項16又は17に記載の組成物。

【請求項19】

水、C1-C6アルコール、及び/又は水溶性、又は炭素油もしくはシリコーン油に可溶性であるポリマーをさらに含有する、請求項16ないし18のいずれか1項に記載の組

10

20

30

40

50

成物。

【請求項 20】

毛髪に使用される、特にスタイルの保持又は毛髪の成形、又は毛髪の手入れ、美容処理又はクレンジングのための組成物の形態である、請求項 16 ないし 19 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、グラフトポリアミノ酸ポリマーの、化粧品用組成物、特に毛髪に使用するためのものへの用途、該ポリマーを含有する化粧品用組成物、及び特に毛髪に使用される組成物におけるそれらの用途に関する。

10

【背景技術】

【0002】

毛髪は、大気中の作用因子による作用、特に光により、また種々の機械的もしくは化学的処理、例えばパーマメントウェーブ処理、毛髪のストレート化、染色及び脱色の繰り返し作用により、敏感化され、換言すればダメージを受け及び／又は弱化することがよく知られている。これらの攻撃的処理により毛髪の繊維は変化し、その機械的特性、例えば引張強度、破断荷重、及び弾性が低下するおそれがある。より詳細には、繊維の劣化の例は、これらの処理の後に観察されている：毛髪がより親水性(吸水性)になり、毛小皮紋理の一部が失われ、その消失のために毛髪のもつれをほぐしたりスタイリングするのがかなり困難になり、さらに柔軟性が失われる。

20

光による毛髪のケラチンの機械的劣化に抗するために、光放射を遮蔽可能なある種の物質、例えば 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾ-フェノン-5-スルホン酸又はその塩(仏国特許出願公開第 2 6 2 7 0 8 5 号)又はラクトフェリン(仏国特許出願公開第 2 6 7 3 8 3 9 号)を使用することが既に提案されている。

毛髪の機械的強度、特に引張強度及び弾性を維持し及び／又は補強するために、特に仏国特許出願公開第 2 7 1 9 4 6 7 号には、フラボノイド類を使用することが提案されている。

【0003】

本出願人は、予期しないことに、また驚くべきことに、ある種のグラフトポリアミノ酸ポリマーが、ケラチン物質、特にダメージを受けたケラチン物質を保護及び修復可能であり、毛髪の場合においては、乾燥した及び湿った毛髪のもつれのほぐれ性の改善、及び抗破断性の改善に反映される活性をもたらすことを見出した。

30

【発明を実施するため形態】

【0004】

従って、本発明は、ケラチン繊維、特に毛髪の、機械的強度及び／又はもつれのほぐれ易さを改善することを意図した美容処理方法において、化粧品的に許容可能な媒体中に、カチオン性官能基を有するアミノ酸モノマー単位を含むポリマー骨格を有し、該骨格の全て又は一部に共有結合した親水性グラフト部を有する少なくとも一のポリマーを含有してなり、該親水性グラフト部が、2 以下の $\log p$ 値を有する少なくとも 2 の親水性モノマー単位の繰り返しを含む化粧品用組成物を該繊維に適用することを含む方法を提供する。

40

より詳細には、本方法は、毛髪の破断を防止することを意図している。特に毛髪、なかでも敏感化された毛髪、さらにはダメージを受け又は弱化した毛髪を修復及び／又は補強することを意図している。

【0005】

同様に、本発明は、いくつかのこれらのポリマーと化粧品的に許容可能な媒体を含有する化粧品用組成物を提供する。

しかして、その構造が、少なくとも 1、又は 2 又はそれ以上のアミノ酸の重合により得られる重合アミノ酸単位を有するポリマー骨格と、該骨格にグラフトした親水性グラフト

50

部を含むポリマーにより、ケラチン物質への適用後に、所望の特性を得ることができることが証明した；より詳細には、これらのポリマーは、毛髪、より特定のには敏感化された毛髪、さらにはダメージを受け又は弱化した毛髪に、有利に適用されうる。よって、本発明の組成物を用いたケラチン物質の美容処理により修復特性を提供することができ、これは、毛髪の場合には、もつれのほぐれ易さの改善、及び／又は破断性(毛髪の裂け性)の低下、さらには感触の柔軟さの改善に顕れる。

実際、このクラスのポリマーは、毛髪がまだ湿っていようが既に乾燥されていようが、ケラチン繊維の質、より詳細にはそれらの強度及びもつれのほぐれ易さを改善することが観察されている。

また、本発明の組成物により、ケラチン物質、特に毛髪に光沢を付与することができることも観察されている。

さらに本発明の組成物により、ケラチン物質を補強し、例えばより詳細には弱化し又は敏感化された毛髪のコーミングの過程で、それらに作用する機械的張力に対する耐性を特に改善することが可能になる。これを例証する用語が抗破断効果(anti-breakage effect)である。

【0006】

本発明において、「ケラチン物質」なる用語は、特に皮膚、唇、爪、頭髮及び体毛、睫毛及び眉毛を含む。

【0007】

本発明の範囲に入るポリマーのいくつかは、文献において知られている。

例えば、親水性グラフト部を有するポリ(アミノ酸)をベースにしたポリマー、例えば、国際公開第00/65352号に記載されているような、分析的認識、特に診断装置の選択性及び感度を改善するため；又は米国特許第5462990号に記載されているような、細胞／組織間の免疫学的認識を低下させるための、生物医学用センサーに使用される、ポリエチレンオキシド(又はPEG)グラフト部を有するポリリジンが知られている。

また、米国特許第2002/0016304号から、DNA等の核酸を安定化するための、親水性グラフト部を有するポリ(アミノ酸)ポリマー、特にデキストラングラフト部を有するポリリジンが知られている。

【0008】

よって、本発明のポリマーは、ポリ(カチオン性アミノ酸)ポリマー骨格、換言すれば、主としてカチオン性アミノ酸モノマー単位の繰り返しを含む骨格を有する。

ポリマー骨格は、直鎖状、分枝状、特に星型分枝状又は超分枝状、デンドリマー、又は架橋していてもよい；好ましくは直鎖状である。

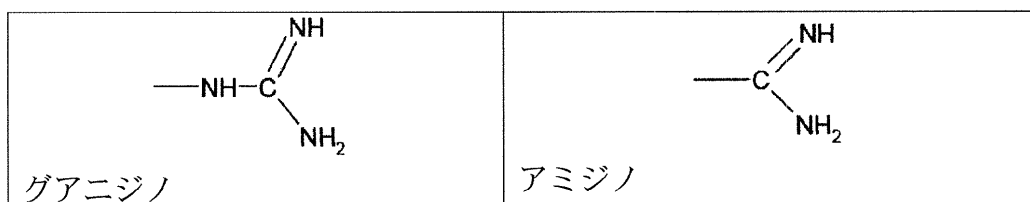
【0009】

カチオン性アミノ酸とは、アミノ酸単位と、さらには少なくとも一のカチオン性官能基、換言すれば、3～12のpHでプロトン化可能な第1級、第2級、第3級又は第4級アミンを有する任意の化合物を意味する。例えば、ポリマー骨格は、3～12の範囲のpHでカチオン電荷を有することができる少なくとも一の官能基を有する。

【0010】

カチオン性官能基の例には、次のものが含まれる：

- 次の式のグアニジノ及びアミジノ部分；



- 式-NRR'又は-N⁺RR'R''の基であり、ここでR、R'及びR''が互いに独立し

10

20

30

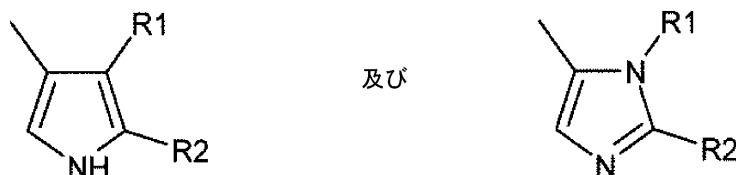
40

50

て、(i)水素原子、又は(ii)場合によっては芳香族、飽和又は不飽和で、直鎖状、分枝状又は環状で、1～18の炭素原子を有し、O、N、S、F、Si及びPから選択される1～10のヘテロ原子を含むアルキル基、又は(iii)R及びR'が窒素原子と共同して、全体で5、6、7又は8の原子、特に4、5又は6の炭素原子、及び/又はO、S及びNから選択される2～4のヘテロ原子を有し、場合によっては芳香族であってもよい飽和又は不飽和の第1の環を形成し；該第1の環が、5、6又は7の原子、特に4、5、6又は7の炭素原子、及び/又はO、S及びNから選択される2～4のヘテロ原子をそれぞれ有し、一又は複数の他の、場合によっては芳香族、飽和又は不飽和の環と縮合可能であるものを表す基；

- 次の基；

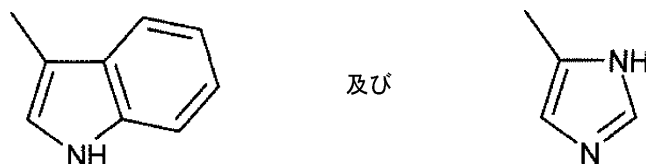
10



[上式中、R1及びR2は互いに独立して、水素；場合によっては芳香族、飽和又は不飽和で、直鎖状、分枝状又は環状で、1～18の炭素原子を有し、O、N、S、F、Si及びPから選択される1～10のヘテロ原子を有することができるアルキル基、又はR1及びR2が共同して、全体で5、6、7又は8の原子、特に5又は6の炭素原子、及び/又はO、S及びNから選択される2～4のヘテロ原子を有し、場合によっては芳香族、飽和又は不飽和の環を形成するものから選択されうる]

20

カチオン性官能基は、特にNH₂基、グアニジノ、及び以下のもの：



30

から選択されうる。

【0011】

カチオン性アミノ酸モノマーは、好ましくはリジン、オルニチン、アルギニン、ヒスチジン、グルタミン及びトリプトファン、及びそれらの混合物から選択される。

【0012】

本発明のポリマー骨格は、特にポリリジン型、特にポリ(ε-リジン)、ポリ(α-リジン)、ポリ(L-リジン)、ポリ(D-リジン)、ポリ(D,L-リジン)；又はポリオルニチン型、特にポリ(L-オルニチン)、ポリ(D-オルニチン)、ポリ(D,L-オルニチン)；又はポリアルギニン型、特にポリ(L-アルギニン)、ポリ(D-アルギニン)、ポリ(D,L-アルギニン)；又はポリヒスチジン型、特にポリ(L-ヒスチジン)、ポリ(D-ヒスチジン)、ポリ(D,L-ヒスチジン)；又はポリグルタミン型、特にポリ(L-グルタミン)、ポリ(D-グルタミン)、ポリ(D,L-グルタミン)；又はポリトリプトファン型、特にポリ(L-トリプトファン)、ポリ(D-トリプトファン)、ポリ(D,L-トリプトファン)の、ホモポリマーでありうる。

40

【0013】

またポリマー骨格は、カチオン性アミノ酸モノマー単独、又はカチオン性アミノ酸モノマーと付加的なモノマーの混合物からなり得るコポリマーでありうる。

従って、ポリマー骨格は、例えばポリ(リジン-コ-オルニチン)型等の、カチオン性アミノ酸の混合物から調製されるコポリマーであってよい。

50

【 0 0 1 4 】

また非カチオン性アミノ酸モノマー、例えばアラニン、特にD及びL型異性体；ロイシン又はイソロイシン、特にL-ロイシン、L-イソロイシン、D-イソロイシン；セリン、特にD及びL型異性体；スレオニン、特にL-スレオニン；システイン、特にD及びL型異性体；アスパラギン酸、特にD及びL型異性体；グリシン、特にD及びL型異性体；バリン、特にD及びL型異性体；アスパラギン、特にD及びL型異性体；フェニルアラニン、特にD及びL型異性体；チロシン、特にD及びL型異性体；グルタミン酸、特にD及びL型異性体；プロリン、特にD及びL型異性体をさらに含有していてもよい。

ポリマー骨格は、特にポリ(オルニチン-コ-セリン)、ポリ(リジン-コ-チロシン)、ポリ(リジン-コ-アラニン)、及びポリ(ロイシン-コ-リジン)でありうる。

10

【 0 0 1 5 】

カチオン性又は非カチオン性アミノ酸モノマー単独で構成される場合、ポリマー骨格は、ランダム、交互又はシーケンス(ブロック)コポリマーでありうる。

他の種類のモノマー、例えば上述したものを含有する場合、ポリマー骨格は好ましくはブロックコポリマーである。

【 0 0 1 6 】

よって、ポリマー骨格は、付加的なモノマー、又はポリアルキレングリコール型、特にポリエチレングリコール(P E G)のポリマーを含んでいてもよい。

例えば、ポリ(リジン)-b-P E Gブロックコポリマー、ポリ(オルニチン)-b-P E Gブロックコポリマー、及びポリ(オルニチン-コ-セリン)-b-P E Gブロックコポリマーを挙げることができる。これらのポリマーは、既知の重合方法で合成することができる。しかし、例えば、末端NH₂官能基を担持するP E G(MW 2 0 0 ~ 2 5 0 0 0 0 g / m o l)の存在下、ベンジルセリン-N-カルボン酸及びカルボベンゾキシリジン-N-カルボン酸の無水物を重合させることにより、ポリ(リジン-コ-セリン)-b-P E Gブロックコポリマーが得られる。

20

【 0 0 1 7 】

またポリマー骨格は、ビニルモノマー、特に(メタ)アクリル酸及び/又は(メタ)アクリルアミドモノマー、及び/又は糖類、エステル、エーテル、カルボナート、ウレタン又は尿素モノマー、及びそれらの混合物をさらに含有していてもよい。

この場合、ポリマー骨格は、一又は複数のポリ(アミノ酸)ブロック、例えばポリリジンブロック、及び一又は複数のポリビニル、多糖類、ポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロックを含有していてもよい。

30

特に、ポリリジン-b-ポリエステル又はポリリジン-b-ポリウレタンコポリマーのポリマー骨格を挙げることができる。

さらにポリマー骨格は、ポリ(乳酸-コ-リジン)又はポリ(リジン-コ-ポリ(N-ヒドロキシプロピルアミノエチル-D, L-アスパルトアミド))型であってもよい。

ポリマー骨格を形成するこれらのポリマーは、当業者に知られている任意の手段により調製されうる。

【 0 0 1 8 】

骨格がカチオン性又は非カチオン性アミノ酸のみを含んでいる場合、一般的な重合法は、特にN C A (N-カルボン酸無水物)アルファ-アミノ酸モノマー、特にN C A L-リジン、N C A L-オルニチン、N C A グルタミン酸及びそのγ-アミド、N C A チロシン、N C A セリン、N C A L-スレオニン、N C A L-フェニルアラニン、N C A L-バリン、N C A L-ロイシン、N C A L-イソロイシン、N C A L-アニリンの、開始剤を介しての開始と、続いての重合を含む。

40

開始剤は、重合プロセスを開始可能な任意の化学種、特に任意の求核種、例えば第1級、第2級又は第3級C 1 - C 1 2 アルキルアミン、C 1 - C 1 2 アルキルジアミン、第1級又は第2級アリールアミン、一又は複数の遊離のアミン官能基を有するアミノ酸、又は一又は複数の遊離のアミン官能基を有するペプチドである。

【 0 0 1 9 】

50

ポリ(リジン)-b-ポリ(アルギニン)ブロックポリマーは、文献「「Linking poly-L-arginine to poly-DL-lysine using pentosidine linkages」, 論文の要約, 225th ACS National Meeting, New Orleans, LA, United States, 3月23-27日, 2003に記載された方法により合成されうる。

また、非カチオン性アミノ酸単位のアセンブリからなる骨格を調製し、ついで次の工程で、それらをカチオン性単位に転換させることもできる。これは、例えばグリシジルトリメチルアンモニウムクロリドを用いた、 α, β -ポリ(N-2-ヒドロキシエチル)-DL-アスパルトアミド(PHEA)及び α, β -ポリアスパルチルヒドラジドの誘導体化の場合にしかりである(Giammona ら, Polymer International (Polym. Int.) 2000, Vol. 49, No. 1, p93-98)。

10

【0020】

骨格が、付加的なモノマー又はポリマーをさらに含む場合、当業者であれば、自身の一般的な知識に基づき、化学反応の既知の規則に従い、最も適切な方法を如何にして選択するかが分かるであろう。

しかして、PEG-b-ポリ(アミノ酸)型のポリマー骨格は、米国特許第6686446号、又は文献「Synthesis and Evaluation of Poly(Ethylen Glycol)-Polylysine Block Copolymer as Carriers for Gene Delivery」, Vanderkerken, Journal of Bioactive and Compatible Polymer, Vol. 15, No. 2, 115-138 (2000)に記載の方法により調製されうる。

20

【0021】

ポリアミノ酸-ポリ(アルキレンオキシド)-ポリアミノ酸トリブロック、特にPLL-PEG-PLLの合成を例証するために、文献「Preparation of PLL-PEG-PLL and its application to DNA encapsulation」Yangら, Science in China, Series B, Chemistry (2006), 49(4), 357-362を引用することができる。

オリゴ糖-ポリ(リジン)ポリマー又はデンドリマーは、文献「Synthesis of an oligosaccharide-polylysine dendrimer with reducing sugar terminals leading to acquired immunodeficiency syndrome vaccine preparation」, Journal of Polymer Science, part A. Polymer Chemistry, 2005, Vol. 43, No. 11, 頁2195-2206に記載されている方法により調製されうる。

ポリブタジエン-b-ポリ(リジン)ポリマーの合成は、「Synthesis and characterization of pH sensitive PB-P(lys) block copolymer assemblies」, PMSE Preprints (2005), 93, p198-199に記載の方法により調製されうる。

30

【0022】

骨格がビニルモノマーをさらに含んでいる場合、Klok, 「Biological-synthetic hybrid block copolymer: combining the best from two worlds」, Journal of polymer Science Part A: Polymer Chemistry 2005, Volume 43, Issue 1, p1-17に記載されてるように、例えばハロゲンを用いてペプチド配列を官能化した後に、例えばATRPを組み合わせた制御重合技術によってビニルモノマーを重合させる一般的な方法により、合成されうる。

骨格が糖類、ウレタン又は尿素モノマーをさらに含有している場合、Schlaadら, 「Block copolymers with aminoacid sequences: Molecular chimeras of polypeptides and synthetic polymer」, The European Physical Journal E, Volume 10, No. 1, 2003, 頁17-23に記載されたものと類似の方法で調製されうる。

40

【0023】

ポリマー骨格は、好ましくは100%のカチオン性アミノ酸モノマーからなる。

付加的なモノマー、換言すれば、カチオン性アミノ酸モノマー以外のモノマーを含有する場合、該付加的なモノマーは、骨格を形成するモノマーの全重量に対して、0.1重量%～50重量%、特に1重量%～45重量%、さらには2重量%～25重量%でありうる。

この場合、カチオン性アミノ酸モノマーは、骨格を形成するモノマーの全重量に対して

50

、50重量%～99.9重量%、好ましくは55重量%～99重量%、さらには75重量%～98重量%である。

【0024】

ポリマー骨格は、好ましくはアミド結合により結合しているアミノ酸モノマーを含む；このポリマー骨格は天然又は合成由来のものでありうる。

好ましくは、ポリマー骨格はポリ(α -リジン)、ポリ(ϵ -リジン)、ポリ(L-リジン)、ポリ(D-リジン)、ポリ(オルニチン)、ポリ(ヒスチジン)、ポリ(アルギニン)又はポリ(オルニチン-コ-セリン)ポリマーから選択される。

好ましくは、ポリマー骨格は、1000～5000000、特に2000～10000000、好ましくは3000～1000000g/molの分子量(Mw)を有する。

10

【0025】

また本発明のポリマーは、前記ポリマー骨格に共有結合した親水性グラフト部を有する。

親水性グラフト部は、少なくとも2の親水性モノマー単位、すなわち2以下、例えば-1.0～-1.8、好ましくは-4～-1.5、特に-3～-1、さらには-2.5～-0.5の、log pとも称される、見かけのオクタン-1-オール/水の分配係数の10を底とする対数の値を有する単位の繰り返しを含むことを特徴とする。

グラフト部は、好ましくは、少なくとも5の同一又は異なっている親水性単位の繰り返しを含む。

20

【0026】

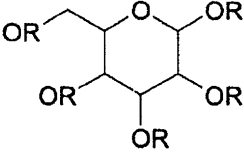
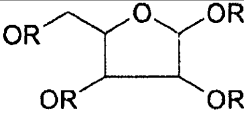
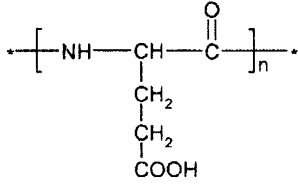
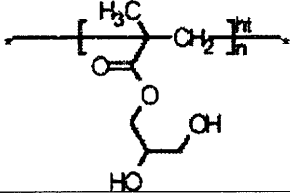
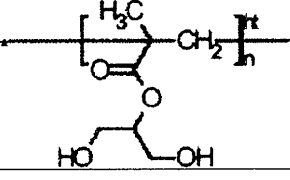
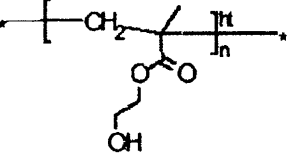
log p値は既知であり、オクタン-1-オールと水におけるモノマー濃度を測定する標準的試験により決定される。

前記値は、特にACD(Advanced Chemistry Development)ソラリス(solaris)ソフトウェアV4.67を使用して算出することができる；またQSAR予測：疎水性、電子及び立体定数(hydrophobic, electronic and steric constants)(ACS専門参考図書(professional reference book, 1995)から得てもよい。さらに算出した値を提供するインターネットサイトも存在する(アドレス：<http://esc.syrres.com/interkow/kowdemo.htm>)。

【0027】

以下に、親水性グラフト部に存在し得るある種の繰り返し単位についての、ACDソフトウェアを使用して決定されたlog p値を示す。

30

単位	フラグメント法 log p 値
$-\text{CH}_2-\text{O}-$	-0.246
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	-0.136
$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$	-0.493
$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_3)-$	0.295
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	0.176
$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-$	-2.476
 (2つのRが単結合を表し、他の3つのRがHを表す)	0未満のlog p
 (2つのRが単結合を表し、他の2つのRがHを表す)	0未満のlog p
 (グルタミン酸)	-1.146
	-0.7038
	-0.7532
	0.1214

10

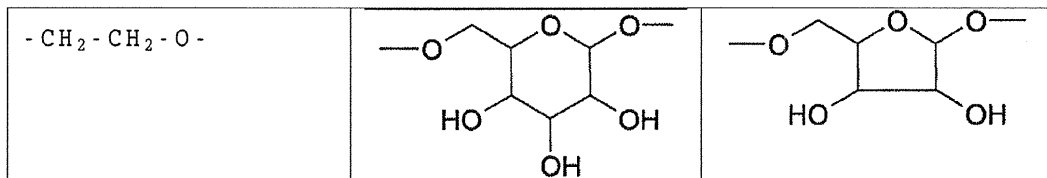
20

30

40

【0028】

好ましくは、主として親水性グラフト部を形成する親水性モノマー単位は、次の単位から選択され、より好ましくはこれらの単位から専ら選択される：



【 0 0 2 9 】

単独で又は混合物として使用可能な親水性グラフト部には：

- 多糖類、特にデキストラン、アミロース、セルロース及びその誘導体、例えばヒドロキシプロピルセルロース又はヒドロキシプロピルメチルセルロース；糖アミノグリカン類 (G A G s)、及び特にヒアルロン酸；
- ポリアミノ酸、特にポリ(グルタミン酸)、ポリ(セリン)(- 1 . 5 8 0)、ポリ(スレオニン)(- 1 . 2 3 3)、ポリ(グルタミン)(- 1 . 6 7 4)、ポリ(サルコシン)(- 0 . 7 9 3)、及びそれらのコポリマー；
- ポリアルキレンオキシド類、及び特にポリエチレンオキシド；
- 特に、単独で又は混合物として、ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリビニルピロリドン(0 . 3 7 0)、ポリビニルメチルエーテル(0 . 5 0 9)、ポリメチルオキサゾリン(- 0 . 8 5 8)、ポリ(ヒドロキシプロピルメタクリルアミド)(- 0 . 4 1 1)、ポリビニルアルコール(0 . 2 6 3)、及びポリ(アクリル酸)(0 . 3 5)から選択される親水性モノマー(2以下のlog pを有するもの)を100重量%含む、合成の親水性ポリマー；

好ましくは、親水性グラフト部は、多糖類；ポリアルキレンオキシド類、特にデキストラン、ヒアルロン酸及びポリエチレンオキシド；及びポリ(ヒドロキシプロピルメタクリルアミド)、及びそれらの混合物から選択される。

【 0 0 3 0 】

好ましくは、各親水性グラフト部は、500g/mol～100000g/mol、好ましくは550g/mol～50000g/mol、さらに好ましくは1000～4000g/molの数平均分子量(Mn)を有する。

【 0 0 3 1 】

本発明のポリマーは、1%～99%、特に2%～50%、好ましくは3%～45%、より好ましくは4%～35%、さらには5%～25%のグラフト度を有する。

本明細書の目的におけるグラフト度とは、親水性グラフト部がグラフトしたカチオン性アミノ酸単位の数と、アミノ酸単位(カチオン性単位と、適切な場合は非カチオン性単位)の全数との比率(×100)である。

親水性グラフト部は、ランダムに、交互に(2、3又はxのカチオン性アミノ酸単位毎に1グラフト部)、及びブロック中に均等に分布していてもよい(骨格の一部にはグラフト部はなく、例えば骨格の一部の全てのカチオン性アミノ酸単位がグラフト化)。好ましくは、それらはランダムに分布している。

【 0 0 3 2 】

好ましくは、ポリマー骨格は、1000～5000000、特に2000～10000000の分子量(Mw)を有し、各親水性グラフト部は、500g/mol～100000g/mol、好ましくは550g/mol～50000g/molの数平均分子量(Mn)を有する。

より好ましくは、ポリマー骨格は、3000～1000000g/molの分子量(Mw)を有し、各親水性グラフト部は1000～40000g/molの数平均分子量(Mn)を有する。

【 0 0 3 3 】

本発明のポリマーは、様々な方法で得られうる。

本発明のポリマーの第1の調製態様では、第1段階において、官能化ポリマー骨格、すなわち反応性化学基を担持するポリマー骨格を調製し、ついで、第2段階において、ポリ

マー骨格に担持される反応性官能基と、グラフト部に担持される反応性官能基を反応させることにより、親水性の繰り返し単位を有する官能化された親水性グラフト部をグラフトさせることができる。この技術は「グラフティング・トゥー(grafting to)」として当業者に知られている。

【0034】

グラフト化反応は、任意の化学種でありうる。

例えば、ポリマー骨格が、カチオン性アミノ酸単位単独でなる場合、該骨格の、反応性の第1級、第2級及び/又は第3級アミン官能基を使用し、当業者に知られている任意の有機化学的反応を介して、親水性グラフト部をカップリングさせることができる。よって、例えばポリ(リジン)骨格の場合、カルボン酸官能基等の、リジンの第1級アミンと反応可能な官能基で終結した親水性グラフト部を使用し；活性化エステル官能基、例えばN-ヒドロキシスクシンイミドエステル等、従来のカップリング技術に従い、反応が実施される。

10

また反応は、還元的アミノ化反応、すなわち骨格に担持される第1級アミン官能基とアルデヒド官能化グラフト部とのカップリングであってよく；還元されてアミン架橋を形成可能な Schiff 塩基が形成される。

【0035】

骨格がカチオン性アミノ酸単位と非カチオン性アミノ酸単位からなる場合、上述したものと同一技術を使用することができる。また、当業者に知られている技術に従い、非カチオン性アミノ酸単位と親水性グラフト部をカップリングさせることができる。よって、例えばカチオン性アミノ酸単位とセリン単位を有するコポリマーの場合、セリンの遊離のヒドロキシル官能基(リジン等の第1級アミンの場合においては、カチオン性アミノ酸官能基の保護の後)を使用し、例えばカルボン酸官能基等の、ヒドロキシル官能基と反応性官能基により終結した親水性グラフト部とをカップリングさせることができる。

20

【0036】

グラフト部が、鎖末端にて(メタ)アクリル基で官能化されている場合、そしてさらにポリマー骨格が第1級アミンで官能化されている場合、マイケル付加反応を介したカップリング反応を考えることができる。

これは、特に、骨格における重合前、グラフト部がマクロモノマーの形態、すなわち一般的にそれらの少なくとも一端に位置し、ポリマー骨格に位置する官能基と、該マクロモノマーとの反応を可能にする反応基を有するプレポリマーで存在する場合にしかりである。このようなマクロモノマーの例には、主として、ポリ(エチレングリコール)(メタ)アクリラート、又はポリ(エチレングリコール)(メタ)アクリル酸アルキル、特にポリ(エチレングリコール)(メタ)アクリル酸メチル、メトキシ-ポリ(エチレングリコール)又はMPEG(メタ)アクリラートと称されるものが含まれる。

30

【0037】

さらに、グラフト部と骨格との間にカップリング反応が生じるように、グラフト部及び/又は骨格を官能化させるために、中間工程で、有機合成での常識である化学反応を介したグラフト化を考慮することができる。

よって、例えば、続いて骨格の(第1級)アミン官能基と反応可能となるようにラクトン単位で鎖末端の親水性グラフト部を官能化可能であり、該ラクトン官能基は、カルボン酸官能基のラクトン化から得ることができ、カルボン酸官能基自体は、(例えば、糖類又はデキストラングラフト部により担持される)ヒドロキシル基の酸化から生じうる。

40

【0038】

また、チオール、アルデヒド、アミン、スクシンイミド、ジクロロトリアジン、及び無水マレイン酸の官能基で、マレイミド官能基と反応可能なもの(チオール用)、アミン官能基(アルデヒド)、アルデヒド官能基(アミン)、及び第1級アミン官能基で、スクシンイミド、ジクロロトリアジン及び無水マレイン酸の官能基に関するものを挙げることもできる。

【0039】

50

全ての場合、当業者であれば、自身の一般的知識に基づき、骨格の反応性官能基に応じて、グラフト部に担持される反応性官能基を如何にして選択するかは分かるであろう。

例えば、多糖類又はポリアルキレングリコールグラフト部は、アルデヒドに転換されるその還元末端官能基と、ポリマー骨格に担持された第1級アミンとの間のカップリングにより、骨格にグラフトされうる。このようにして、還元されてアミン架橋を形成可能なシッフ塩基が形成される(還元的アミノ化)。

【0040】

他の例は、デキストラン等のグラフト部の末端OH官能基を、例えばヨウ素を使用して酸に酸化させ、続いてラクトン化させることからなる。グラフト化は骨格のアミン官能基とラクトン官能基とを逐次反応させることにより可能となる。

10

さらに、末端官能基、例えばチオール官能基、アルデヒド官能基、コハク酸官能基、ピオチン官能基、ジクロロトリアジン、又は無水マレイン酸基を用い、グラフト部を官能化させてもよく、これらの官能基は、骨格に該グラフト部をグラフト化させるためには使用されないことを明記すべきである。

【0041】

本発明の第2のポリマー調製態様では、第1段階で、官能化ポリマー骨格、すなわち、グラフトポリマーを得るために、親水性モノマー単位と反応可能な反応性化学基を担持する骨格を調製する。この技術は「グラフティング・フロム(grafting from)」として当業者に知られている。

この場合のモノマー単位は、ポリマー骨格がカチオン性アミノ酸単位単独でなる場合は、カチオン性単位を介して直接重合され、出発物質が非カチオン性アミノ酸単位を有するコポリマーである場合は、例えばの非カチオン性アミノ酸単位上で重合される。具体例として、例えば「Cylindrical Polypeptide brushes」, *Macromolecular Chemistry and Physics*, (2005)206(1), 頁157-162に記載されているような、「グラフティング・フロム」技術による、ポリグルタマートグラフト部を有するポリリジンの調製を挙げることができる。

20

【0042】

本発明の第3のポリマー調製態様では、本発明のポリマーを引き続いて官能化することができ、例えば「Preparation of cationic comb-type copolymer having guanidino moieties and its interaction with DNAs」, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* (2004), 15(9), 頁1099-1110に記載されているように、デキストランがグラフトしたポリリジンポリマーをグアニル化することができる。

30

【0043】

種々の調製方式の例証として、次の文献：

- ポリ(ラクチド-b-エチレングリコール)がグラフトしたポリリジンの合成を例証するための文献「Nanoparticulate DNA packaging using terpolymer of poly(lysine-g-(lactide-b-ethylene glycol)」, Parkら, *Bioconjugate Chemistry* (2003), 14(2), p311-319 ;

- ヒアルロン酸がグラフトしたポリリジンの合成を例証するための文献「Synthesis of polyampholyte comb-type copolymers consisting of poly(L-lysine) backbone and hyaluronic acid side chains for DNA carrier」, Maruyamaら, *Department of Methods in Molecular Medicine* (2001), 65 (Nonviral Vectors for gene Therapy), p1-9 ;

40

- アラビノガラクトタンがグラフトしたポリ(リジン)デンドリマーの合成を例証するための文献「Preparation of dendritic graft copolymer consisting of poly(L-lysine) and arabinogalactan as a hepatocyte specific DNA carrier」, Parkら, *Preparative Biochemistry & Biotechnology*, (1999), 29(4), p353-370 ;

を挙げることができる。

【0044】

よって、本発明のポリマーは、カチオン性官能基を有する少なくとも一のアミノ酸の(共)重合の結果得られたポリマー骨格を含有し、該骨格の全て又は一部に、この骨格に共

50

有結合した親水性グラフト部を含有する。

好ましくは、骨格には、アミノ酸の(共)重合により得られたアルデヒド単位が、少なくとも導入されている。

【0045】

本発明のポリマーは、化粧品部門、特に毛髪部門への応用が見出されている。

もちろん、組成物の種類及び所望する特性に応じて、組成物に存在するポリマーの量は、非常に幅広い範囲、最終的な化粧品用組成物の重量に対して、一般的に0.01重量%～30重量%、好ましくは0.1重量%～20重量%、特に0.5重量%～10重量%、さらには1重量%～5重量%で変わりうる。

【0046】

本発明の組成物は、局所適用に従来から使用されている任意の形態の処方物であってよく、特に、水性、アルコール性、又は水性-アルコール性の懸濁液又は溶液、又は油性の懸濁液又は溶液、又はローションもしくはセラムタイプの溶液又は分散液、水相に油相を分散させて得られる(O/W)又は逆(W/O)のミルク型の液体又は半液体状のコンシステンシーのエマルジョン、クリーム型の希薄なコンシステンシー(O/W)又は(W/O)のエマルジョン又は懸濁液、又は水性又は無水のゲル、軟膏、賦形剤として又は賦形剤に導入されて使用されるルース又はコンパクトパウダーの形態、又は任意の他の化粧品形態であってよい。

【0047】

これらの組成物は、蒸発形態又は泡形態で組成物を適用するために、特にポンプ式フラスコ又はエアゾール容器に包装されてよい。この種類の包装形態は、例えば、毛髪をトリートメントするためのスプレー又はムースを得ることを所望する場合に適している。また本発明の組成物は、クリーム、ゲル、エマルジョン、ローション又はワックスの形態であってもよい。本発明の組成物がラッカー又はフォームを得る目的で、エアゾール形態に包装される場合、それは少なくとも一の噴霧剤を含有する。

【0048】

前記ポリマーの他に、本発明の化粧品用組成物は、化粧品的に許容可能な媒体、換言すれば、ケラチン物質、特に顔又は体の配列、毛髪、睫毛、眉毛及び爪と融和性のある媒体を含有する。

前記化粧品的に許容可能な媒体は、噴霧剤；炭素油；シリコーン油；C8-C40アルコール類、C8-C40エステル、C8-C40酸類；非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、双性イオン性界面活性剤；サンスクリーン剤；水和剤；抗フケ剤；酸化防止剤；還元剤；酸化ベース；カップラー、酸化剤、直接染料；毛髪のストレート化剤；真珠光沢剤及び乳白剤；可塑剤又はコアレッサー；ヒドロキシ酸；顔料；フィラー；シリコーン類；及び増粘剤から選択される少なくとも一の化粧品用成分を含有する。

もちろん、前記媒体は、上で列挙した特徴を有する複数の化粧品用成分を含有してもよい。

【0049】

噴霧剤は、組成物の全重量に対して5重量%～90重量%の濃度、特に10重量%～60重量%の濃度で、エアゾール装置に存在していてよい。噴霧剤は、特に揮発性炭化水素、例えばn-ブタン、プロパン、イソブタン、ペンタン、塩素化及び/又はフッ素化炭化水素；二酸化炭素、亜酸化窒素、ジメチルエーテル(DME)、窒素、圧縮空気、及びそれらの混合物から選択されうる。

【0050】

炭素油、特に炭化水素油、及び/又はシリコーン油は、組成物の全重量に対して0.01重量%～20重量%、特に0.02重量%～10重量%で存在していてよい。特に、水素化又は非水素化された植物性、動物性又は鉱物性油、飽和又は不飽和で直鎖状又は分枝状、環状又は脂肪族で、合成の炭化水素油、例えばポリ-アルファ-オレフィン類、特にポリデセン類及びポリイソブテン類；水溶性又は水不溶性で、揮発性又は非揮発性であり、

10

20

30

40

50

有機変性している又はしていないシリコン油；フルオロ油又はペルフルオロ油；及びそれらの混合物を挙げることができる。

【 0 0 5 1 】

8 ～ 4 0 の炭素原子を有するアルコール類、エステル及び酸類は、組成物の全重量に対して 0 . 0 1 重量 % ～ 5 0 重量 %、特に 0 . 1 重量 % ～ 2 0 重量 % で存在してよい。

特に C 1 2 - C 3 2、特に C 1 2 - C 2 6 で、直鎖状又は分枝状鎖の脂肪アルコール類、特にセチルアルコール、ステアリルアルコール、セチルステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、オクチルドデカノール、2 - ブチルオクタノール、2 - ヘキシルデカノール、2 - ウンデシルペンタデカノール、オレイルアルコール、又はリノレイルアルコールを挙げることができる。

10

C 8 - C 4 0、特に C 1 6 - C 2 0 で、アルコキシル化、特にエトキシル化されており、好ましくは 1 0 ～ 5 0 m o l のエチレンオキシド及び / 又はプロピレンオキシドを含有する脂肪アルコール類、例えばオレス(oleth)- 1 2、セテアレス(ceteareth)- 1 2 及びセテアレス- 2 0、好ましくは 1 5 m o l のプロピレンオキシドを含有するプロボキシル化ステアリルアルコール、特に 7 を越えるオキシエチレン基を有するエトキシル化ラウリルアルコール、及びそれらの混合物を挙げることでもできる。

【 0 0 5 2 】

また、C 1 6 - C 4 0 で、直鎖状又は分枝状鎖の脂肪酸、特に 1 3 - メチル - エイコサン酸、コブラ油及び水素化コブラ油酸；ステアリン酸、ラウリン酸、パルミチン酸及びオレイン酸、ベヘン酸、及びそれらの混合物を挙げることができる。

20

【 0 0 5 3 】

さらに、C 1 6 - C 4 0 で、直鎖状又は分枝状鎖の脂肪エステル、例えば 8 ～ 3 0 の炭素原子を有する脂肪酸から誘導されたポリオールのエステル、及びそれらのアルコキシル化、特にエトキシル化誘導体を挙げることができ、ポリオール類は、好ましくは糖類、C 2 - C 6 アルキレングリコール類、グリセロール、ポリグリセロール類、ソルビトール、ソルビタン、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類、及びそれらの混合物から選択される。

アルコキシル化ポリオールエステルは、1 ～ 2 0 のオキシアルキレン基、特にオキシエチレン基を有していてもよい。

グリコールエステルには、モノグリセリド、例えばオレイン酸グリセリル、リノール酸グリセリル、ラウリン酸グリセリル、及びそれらの混合物が含まれる。

30

【 0 0 5 4 】

ポリグリセロールエステルには、モノイソステアリン酸ジグリセリル、オレイン酸ジグリセリル、モノオレイン酸トリグリセリル、ジステアリン酸ジグリセリル、トリステアリン酸ペンタグリセリル、及びその混合物が含まれる。

エトキシル化グリセロールエステルには、特に 2 0 のオキシエチレン単位を有するエトキシル化ステアリン酸グリセロールが含まれる。

【 0 0 5 5 】

ソルビタンエステルには、例えばステアリン酸ソルビタン、ラウリン酸ソルビタン；パルミチン酸ソルビタン、トリステアリン酸ソルビタン、オレイン酸ソルビタン、及びトリオレイン酸ソルビタンが含まれる。

40

エトキシル化ソルビタンエステルには、ポリソルベート、例えばポリソルベート 2 1；及びそれらの混合物が含まれる。

【 0 0 5 6 】

糖エステルには、次の糖類：スクロース、グルコース、フルクトース、マンノース、ガラクトース、アラビノース、キシロース、マルトース、セリビオース(cellibiose)、ラクトース、トレハロース、ラフィノース、ゲンチアノース(gentianose)から誘導されるものが含まれる。例えばスクロースココアート、モノオクタン酸スクロース、モノデカン酸スクロース、モノラウリン酸スクロース、モノミリスチン酸スクロース、モノパルミチン酸スクロース、モノステアリン酸スクロース、モノオレイン酸スクロース、モノリノール酸

50

スクロース、ジオレイン酸スクロース、ジパルミチン酸スクロース、ジステアリン酸スクロース、ジラウリン酸スクロース、ジリノール酸スクロース、トリステアリン酸スクロース、オクチルグルコフラノシドエステル、ガラクトリピド、及びそれらの混合物を挙げることができる。

【 0 0 5 7 】

また、合成エステル、特に R a が 8 ~ 2 9 の炭素原子を有する酸の残基を表し、R b が 3 ~ 3 0 の炭素原子を有する分枝状又は非分枝状の炭化水素鎖を表す、式 R a - C O O R b のもの、例えばプルセリン油、イソノナン酸イソノニル、ミリスチン酸イソプロピル、2-エチルヘキシルパルミタート、2-オクチルドデシルステアラート、2-オクチルドデシルエルカート、イソステアリン酸イソステアリル；ヒドロキシエステル、例えば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タドデシル、リンゴ酸ジイソステアリル、クエン酸トリイソセチル、及び脂肪アルコールのヘプタノアート類、オクタノアート類及びデカノアート類を挙げるができる。

10

【 0 0 5 8 】

非イオン性、カチオン性、アニオン性、両性、又は双性イオン性界面活性剤、及びそれらの混合物は、組成物の全重量に対して 0 . 0 1 重量 % ~ 5 0 重量 %、特に 0 . 0 5 重量 % ~ 4 0 重量 %、さらには 0 . 1 重量 % ~ 3 0 重量 % で存在してよい。

【 0 0 5 9 】

単独で又は混合物として使用可能なアニオン性界面活性剤には、特に次の化合物：アルキルスルファート類、アルキルエーテルスルファート類、アルキルアミドエーテルスルファート類、モノグリセリドスルファート類、アルキルグリセリルスルホナート類、アルキルスルホナート類、アルキルホスファート類、アルキルアミドスルホナート類、アルキルアリールスルホナート類、アルファ-オレフィンスルホナート類、パラフィンスルホナート類、アルキルスルホスクシナート類、アルキルエーテルスルホスクシナート類、アルキルアミドスルホスクシナート類、アルキルスルホシクシナート類、アルキルスルホアセタート類、アルキルエーテルホスファート類、アシルイセチオナート類、N-アシルタウラート類、N-アシルアミノ酸、例えばN-アシルサルコシナート類及びN-アシルグルタマート類のアルカリ金属塩、特にナトリウム塩、アンモニウム塩、アミン塩、アミノアルコール塩及びマグネシウム塩が含まれる。また、脂肪酸塩、例えばウンデセニル酸、オレイン酸、リシノール酸、パルミチン酸及びステアリン酸、又はコブラ油酸又は水素化コブラ油酸、又はアシルヒドロキシ酸、例えば乳酸アシルの塩を使用することができる。さらに弱いアニオン性界面活性剤、例えばアルキル-D-ガラクトシドウロン酸及びそれらの塩、又はポリアルコキシル化エーテルカルボン酸及びそれらの塩を使用することもできる。上述した種々の界面活性剤のアルキル又はアシル基は、好ましくは 8 ~ 2 2 の炭素原子を有する。

20

30

【 0 0 6 0 】

非イオン性界面活性剤には、8 ~ 2 2 の炭素原子を有するアルコール類、アルファ-ジオール類、アルキルフェノール類又はポリエトキシル化、ポリプロポキシル化又はポリグリセロール化脂肪酸が含まれ、エチレン又はプロピレンオキシド基の数は 2 ~ 5 0 の範囲とでき、グリセロールの数を 2 ~ 3 0 の範囲とすることができる。さらに、プロピレン及びエチレンオキシドのコポリマー、好ましくは 2 ~ 3 0 m o l のエチレンオキシドを有するアミド類又はアミン類、平均 1 ~ 5 のグリセロール基を有するポリグリセロール化脂肪酸アミド類、ポリグリセロール化ジグリコールアミド類、場合によってはエトキシル化されたソルビタン脂肪酸エステル、スクロース脂肪酸エステル、場合によってはアルコキシル化されたアルキルポリグリコシド類、アルキルグルコシドエステル、N-アルキルグルカミン誘導体、及びアミノオキシド類を挙げることもできる。

40

【 0 0 6 1 】

両性又は双性イオン性界面活性剤には、脂肪族基が 8 ~ 2 2 の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状の鎖であり、少なくとも一の水溶性のアニオン性基(例えば、カルボキシラート、スルホナート、スルファート、ホスファート又はホスホナート)を有する、脂肪族の

50

第 2 級又は第 3 級アミンの誘導体、例えばアルキルベタイン類、アルキルアミノカルボキシラート類、スルホベタイン類、アルキルアミドアルキルベタイン類、アルキルアミドアルキルスルホベタイン類、及びイミダゾリウム誘導体、特にアンホカルボキシグリシナート又はアンホカルボキシプロピオナートのものが含まれる。

【 0 0 6 2 】

カチオン性界面活性剤には、ポリアルコキシル化及び / 又は第 4 級化されていてもよい脂肪アミン類の塩、脂肪酸とアミノアルコールのエステルで、ポリアルコキシル化及び / 又は第 4 級化されていてもよいもの、第 4 級アンモニウム塩、例えばテトラアルキルアンモニウム、アルキルアミドアルキルトリアルキルアンモニウム、トリアルキルベンジルアンモニウム、トリアルキルヒドロキシアルキルアンモニウム、ジアルキルアミドアルキルジメチルアンモニウム、及びアルキルピリジニウムクロリド又はブロミド、及びイミダゾリウム誘導体が含まれる。

10

【 0 0 6 3 】

サンスクリーン剤は、組成物の全重量に対して 0 . 0 1 重量 % ~ 2 0 重量 %、特に 0 . 5 重量 % ~ 1 0 重量 % であってよい。これらの薬剤は、U V A 及び / 又は U V B において活性であってよく (吸収剤)、脂溶性又は水溶性であってよい。それらは特に、サリチル酸誘導体、ショウノウ誘導体 ; トリアジン誘導体 ; ベンゾフェノン誘導体 ; ジフェニルアクリラート誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ビスベンゾオキサゾリル誘導体 ; p - アミノ安息香酸誘導体 ; サンスクリーンポリマー、及びサンスクリーンシリコンから選択されてよい。

20

【 0 0 6 4 】

水和剤は、組成物の全重量に対して 0 . 0 1 重量 % ~ 2 0 重量 %、特に 0 . 1 重量 % ~ 7 重量 % であってよい。特にポリオール類、糖類及びタンパク質、中でもグリセロール、ソルビトール、D - パンテノール、マンニトール ; フルクトース、ガラクトース、スクロース及び N - アセチルグルコサミンを挙げることができる。

【 0 0 6 5 】

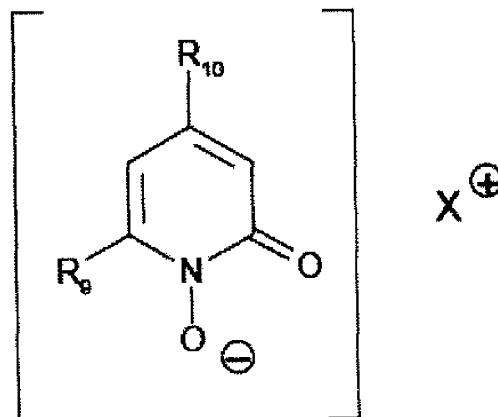
抗フケ剤は、組成物の全重量に対して 0 . 0 0 1 重量 % ~ 2 0 重量 %、特に 0 . 0 1 重量 % ~ 1 0 重量 %、好ましくは 0 . 1 重量 % ~ 5 重量 % であってよい。特に以下のものを挙げることができる :

- (a) ピリジンチオン塩、特にカルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、カドミウム、スズ及びジルコニウム塩。

30

【 0 0 6 6 】

- (b) 次の式 :



40

[上式中 :

- R 9 は、C 1 - C 1 7 アルキル基、C 2 - C 1 7 アルケニル基、C 5 - C 8 シクロアルキル基、C 7 - C 9 ビシクロアルキル基 ; シクロアルキル (アルキル) 基、アリール基、C

50

1 - C 4 アルキルを有するアラルキル基、C 2 - C 4 アルケニルを有するアリールアルケニル基、C 1 - C 4 アルキルを有するアリールオキシアルキル又はアリールメルカプトアルキル、C 2 - C 4 アルケニルを有するフリルアルケニル基、C 1 - C 4 アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基又はハロゲン原子を表し；

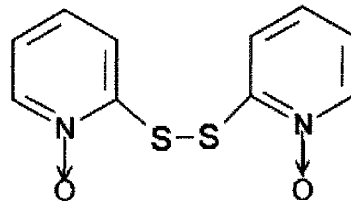
- R₁₀ は、水素原子、C 1 - C 4 アルキル基、C 2 - C 4 アルケニル基、ハロゲン原子、フェニル基、ベンジル基を表し；

- X は、有機塩基、アルカリ金属又はアルカリ土類金属イオン又はアンモニウムイオンを表す]

の 1 - ヒドロキシ - 2 - ピロリドンの誘導体、及びその塩。

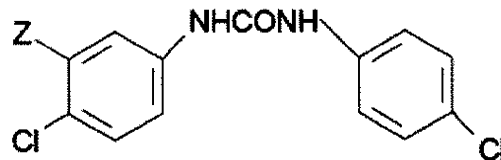
【 0 0 6 7 】

- (c) 次の式：



の 2, 2' - ジチオビス(ピリジン - N - オキシド)、及びその無機塩、例えばその硫酸マグネシウム塩。

- (d) 次の式：



[上式中、Z はハロゲン原子、特に C 1、又は C 1 - C 4 トリハロアルキル基、例えば C F₃ を表す]

のトリハロカルバミド類。

- (e) アゾール化合物、例えばクリンバゾール(climbazole)、ケトコナゾール、クロトリマゾール、エコナゾール、イソコナゾール、及びミコナゾール；抗真菌ポリマー、例えばアンホテリシン B 又はナイスタチン；硫化セレン；種々の形態の硫黄、硫化カドミウム、アラントイン；コールタール又は木タール及びその誘導体、特にジュニパータール油；サリチル酸、ウンデシレン酸、フマル酸；アリルアミン類、例えばテルピナフィン。

【 0 0 6 8 】

酸化防止剤は、組成物の全重量に対して 0 . 0 5 重量% ~ 1 . 5 重量%であってよい。特にポリフェノール類、ビタミン E、デヒドロアスコルビン酸、ヒドロキノン、2 - メチルヒドロキノン、tert - ブチルヒドロキノン、及びホモゲンチジン酸を挙げることができる。

【 0 0 6 9 】

還元剤は、組成物の全重量に対して 0 . 1 重量% ~ 3 0 重量%、特に 0 . 5 重量% ~ 2 0 重量%であってよい。特に亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、アルキルホスフィン類、及びチオール類を挙げることができる。特に、チオグリコール酸又はチオ乳酸、及びそれらのエステル及びアミド誘導体、特にモノチオグリコール酸グリセロール；システアミン及びその C 1 - C 4 アシル誘導体、例えば N - アセチルシステアミン又は N - プロピオニルシステアミン；システイン、N - アセチルシステイン、チオリンゴ酸、パンテテイン、2, 3 - ジメルカプトコハク酸；アルカリ金属又はアルカリ土類金属の亜硫酸塩又は亜硫酸水素塩、N

10

20

30

40

50

-(メルカプトアルキル)- ω -ヒドロキシアアルキルアミド類、N-モノ-又はN,N-ジアルキルメルカプト-4-ブチラミド類、アミノメルカプトアルキルアミド類、N-(メルカプトアルキル)スクシンアミド酸及びN-(メルカプトアルキル)スクシンイミドの誘導体、アルキルアミノメルカプトアルキルアミド類；2-ヒドロキシプロピルチオグリコラート類、(2-ヒドロキシ-1-メチル)エチルチオグリコラートとその共沸混合物、メルカプトアルキルアミノアミド類；N-メルカプトアルキルアルカンジアミド類、及びホルムアミジンスルフィン酸の誘導体；アスコルビン酸、その塩及びそのエステル；及びスルフィン酸塩、例えばヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウムを挙げることができる。

【0070】

毛髪の色に使用される生成物は、酸化ベース、カップラー、酸化剤、直接染料、及びそれらの混合物から選択され得る。

【0071】

酸化ベースとしては、特にパラ-フェニレンジアミン類、ビスフェニルアルキレンジアミン類、パラ-アミノフェノール類、オルト-アミノフェノール類、及び複素環ベース類を挙げることができ、例えばピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、及びピラゾール誘導体を挙げることができる。

カップラーとしては、特にメタ-フェニレンジアミン類、メタ-アミノフェノール類、メタ-ジフェノール類、ナフタレンカップラー、及び複素環カップラーを挙げることができる。

【0072】

酸化ベースは、組成物の全重量に対して0.001重量%～10重量%、好ましくは0.005重量%～6重量%の量で存在してよい。

カップラーは、組成物の全重量に対して0.001重量%～10重量%、好ましくは0.005重量%～6重量%の量で存在してよい。

【0073】

酸化剤は、過酸化水素又はアルカリ金属の臭化物、又は過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属の臭化物、過酸塩、例えば過ホウ酸塩及び過硫酸塩、及びペルオキシダーゼ、2-電子オキシドレダクターゼ、例えばウリカーゼ、及び4-電子オキシゲナーゼ、例えばラッカーゼから選択されてよい。

酸化剤の量は、組成物の全重量に対して1重量%～40重量%、好ましくは1重量%～20重量%であってよい。

【0074】

直接染料は、カチオン性又は非イオン性種、特にニトロベンゼン染料、アゾ、アゾメチン、メチン、テトラアザペンタメチン、アジン、アントラキノン、キノン、ナフトキノン、ベンゾキノン、フェノチアジン、インジゴイド、キサンテン、フェナントリジン、フタロシアニン、トリアリールメタン及びインドアミン染料、及び天然染料から、単独で又は混合物として選択されてよい。

直接染料の量は、組成物の全重量に対して0.001重量%～20重量%、好ましくは0.01重量%～10重量%であってよい。

【0075】

毛髪のスレート化剤は、組成物の全重量に対して0.01重量%～3.5重量%、特に0.05重量%～1.5重量%であってよい。特に好ましくは、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、遷移金属の水酸化物又は有機水酸化物、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化フランシウム、水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、水酸化モリブデン、水酸化マンガン、水酸化亜鉛、水酸化コバルト、水酸化カドミウム、水酸化セリウム、水酸化ランタン、水酸化アクチニウム、水酸化トリウム、水酸化アルミニウム、水酸化グアニジン、及び水酸化第4級アンモニウムから選択される水酸化物を挙げることができる。

【0076】

10

20

30

40

50

真珠光沢剤及び乳白剤は、組成物の全重量に対して0.01重量%～3重量%、特に0.05重量%～2.5重量%であってよい。特にパルミチン酸ナトリウム又はカリウム、ステアリン酸ナトリウム又はカリウム、もしくはヒドロキシステアリン酸ナトリウム又はカリウム、及びエチレングリコールモノ-又はジステアラートを挙げることができる。

【0077】

可塑剤又はコアレッサーは、組成物の全重量に対して0.1重量%～25重量%、特に1重量%～10重量%であってよい。特に、単独で又は混合物として、グリコール及びそれらの誘導体；グリセロールエステル、例えばグリセロールのジアセタート又はトリアセタート；プロピレングリコール誘導体；酸、特にカルボン酸のエステル、例えばシタラート、フタラート、アジパート、カルボナート、タートラート、ホスファート及びセバカート(sebacates)；エトキシ化誘導体、例えばエトキシ化油、特に植物性油、例えばヒマシ油；及びエトキシ化シリコン油を挙げることができる。

10

【0078】

ヒドロキシ酸は、組成物の全重量に対して1重量%～10重量%、特に2重量%～5重量%であってよい。特に一又は複数のヒドロキシ官能基を有するモノカルボン酸又はポリカルボン酸を挙げることができる、ヒドロキシ酸は、好ましくはアルファ-ヒドロキシ酸である。特にクエン酸、乳酸、メチル乳酸、フェニル乳酸、リンゴ酸、マンデル酸、グリコール酸、タルトロン酸、酒石酸、グルコン酸、安息香酸、及び2-ヒドロキシカプリル酸を挙げることができる。

【0079】

20

顔料及びフィラーは、組成物の全重量に対して0.01重量%～50重量%、特に0.02重量%～30重量%で存在してよい。特に任意の形態：血小板形、球形又は長形の有機又は無機フィラーを挙げることができる。特に酸化チタン、タルク、マイカ、シリカ、カオリン、ポリアミド(ナイロン)パウダー、ポリアラニンパウダー、及びポリエチレンパウダー、テトラフルオロエチレンポリマー(テフロン)のパウダー、ラウロリルリジン、デンプン、窒化ホウ素、中空のポリマー性ミクロスフィア、例えばエクスパンセル等の塩化ポリビニリデン/アクリロニトリルのもの、アクリル酸コポリマー(ポリトラップ(Polytrap))；シリコン樹脂マイクロビーズ(トスパール(Tospearls))、エラストマー性ポリオルガノシロキサン類の粒子、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム及び重炭酸マグネシウム、ヒドロキシアパタイト、中空のシリカミクロスフィア；ガラス又はセラミック製のマイクロカプセル、8～22の炭素原子、好ましくは12～18の炭素原子を有する有機カルボン酸から誘導される金属石鹸、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、又はステアリン酸リチウム、ラウリン酸亜鉛、及びミリスチン酸マグネシウムを挙げることができる。

30

【0080】

シリコン類は揮発性又は非揮発性であってよく；それらが有機溶媒に溶解している形態又はエマルジョン又はマイクロエマルジョンの形態である場合は、特に変性又は未変性のポリオルガノシロキサン類、すなわちポリオルガノシロキサン油、ガム及び樹脂を挙げることができる。特に単独で又は混合物として、次のものを挙げることができる：

(a) 3～7、好ましくは4～5のケイ素原子を有する環状のシリコン類であってよい、60～260の沸点を有する揮発性シリコン類。具体例には、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、及びジメチルシロキサン/メチルアルキルシロキサン型、例えばジメチルシロキサン/メチルオクチルシロキサンのシクロコポリマーが含まれる；

40

【0081】

(b) ポリアルキルシロキサン類、主としてポリジメチルシロキサン類、特に末端トリメチルシリル基を有する直鎖状のポリアルキルシロキサン類；ダウ・コーニング社(Dow Corning)のDC200油；末端ヒドロキシジメチルシリル基を有するPDMS；

(c) ポリアリールシロキサン類；

(d) ポリアルキルアリールシロキサン類、特に直鎖状又は分枝状のポリメチルフェニルシ

50

ロキサン類、ポリジメチルメチルフェニルシロキサン類、及びポリジメチルジフェニルシロキサン類；

【 0 0 8 2 】

(e)シリコーンガム類；これらは、揮発性のシリコーン類、ポリジメチルシロキサン(P D M S)油、ポリフェニルメチルシロキサン(P P M S)油、イソパラフィン類、塩化メチレン、ペンタン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン又はそれらの混合物から選択される溶媒に、単独で又は混合物として使用可能な、2 0 0 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 0 0 の分子量を有するポリジオルガノシロキサン類である。具体例には、次の化合物：ポリジメチルシロキサン類、ポリ[(ジメチルシロキサン)/(メチルビニルシロキサン)]類、ポリ[(ジメチルシロキサン)/(ジフェニルシロキサン)]類、ポリ[(ジメチルシロキサン)/(フェニルメチルシロキサン)]類、及びポリ[(ジメチルシロキサン)/(ジフェニルシロキサン)/(メチルビニルシロキサン)]類が含まれる。さらに次の混合物：

- 鎖末端がヒドロキシル化されているポリジメチルシロキサン(ジメチコーン)と環状のポリジメチルシロキサンから形成される混合物、例えばダウ・コーニング社の製品 Q 2 1 4 0 1 ；
- 環状シリコーンとポリジメチルシロキサンから形成されるメチル；
- 異なる粘度の 2 つの P D M S、特に P D M S ガムと P D M S 油の混合物；

【 0 0 8 3 】

(f)シリコーン樹脂、好ましくは R が 1 ~ 6 の炭素原子又はフェニル基を有する炭化水素基を表す、 $R_2SiO_2/2$ 、 $RSiO_3/2$ 及び $SiO_4/2$ 単位を有する架橋したシロキサンシステム。

【 0 0 8 4 】

(g)有機的に変性されたポリオルガノシロキサン類、換言すれば、シロキサン鎖に直接又は炭化水素基を介して結合した、一又は複数の有機官能基をそれらの一般的構造に有する、上述したシリコーン類；次のものを挙げることができる：

- アルキル基を有していてもよい、ポリエチレンオキシ及び/又はポリプロピレンオキシ基を有するシリコーン類、例えばジメチコーン-コポリオール及びアルキル(C 1 2)メチコーンコポリオール；
- (過)フッ化基、例えばトリフルオロアルキル基を有するシリコーン類；
- ヒドロキシアルキルアミノ基を有するシリコーン類；
- チオール基を有するシリコーン類；
- 置換又は未置換のアミン基を有するシリコーン類。

置換アミン基は、特に C 1 - C 4 アミノアルキル基、又は(C 1 - C 4)アミノアルキル(C 1 - C 4)アミノアルキル基である。特に、C T F A 命名法に従い、アモジメチコーン及びトリメチルシリルアモジメチコーンと命名されるシリコーン類が使用される。

- カルボキシラート基を有するシリコーン類；
- ヒドロキシル基を有するシリコーン類、例えばヒドロキシルアルキル-官能性ポリオルガノシロキサン類；
- 少なくとも 1 2 の炭素原子を有するアルコキシ基を有するシリコーン類；
- 少なくとも 1 2 の炭素原子を有するアシルオキシアルキル基を有するシリコーン類；
- 第 4 級アンモニウム基を有するシリコーン類；
- 両性又はベタイン基を有するシリコーン類；
- 亜硫酸水素塩基を有するシリコーン類；

【 0 0 8 5 】

(h)繰り返し単位として、直鎖状のポリシロキサン-ポリアルキレンブロックを有するブロックコポリマー；

(i)シリコーン含有しない有機モノマーから形成される有機主鎖からなる、非シリコーン有機骨格を含有するグラフトシリコーンポリマーで、少なくとも一のポリシロキサンマクロモノマーが、該鎖内部、場合によっては少なくとも一端にグラフトしているもの；

(j)ポリシロキサン主鎖からなり、非シリコーン有機モノマーがグラフトしたポリシロキ

10

20

30

40

50

サン骨格を有するグラフトシリコンポリマーで、シリコンを含有しない少なくとも一の有機マクロモノマーが、該鎖内部、場合によっては少なくとも一端にグラフトしているもの；

【0086】

増粘剤は、組成物の全重量に対して0.01重量%～10重量%、特に0.1重量%～5重量%で存在してよい。それらは、セルロース、セルロース誘導体、アクリル酸増粘ポリマー(カルボポール(Carbopol))、アルギナート類、ガム類、例えばキサンタンガム、グアーガム、キャロブガム、アラビアゴム、又はポリエチレングリコール、ペントナイト、及びモンモリロナイトから選択されてよい。

【0087】

当業者であれば、本発明の組成物の特性を害しないように、化粧品用組成物を形成する成分、及びそれらの量を確実に選択するであろう。

さらに本発明は、水、一又は複数のC1-C6アルコール類を単独で又は水との混合物として、特に水/エタノール、水/イソプロパノール、又は水/ベンジルアルコールの混合物を含有していてもよい。

【0088】

さらに、ポリマー、特に水溶性又は炭素油及び/又はシリコン油に溶解するポリマーを含有していてもよく；それらは、組成物の全重量に対して0.01重量%～20重量%、特に0.1重量%～10重量%で存在してよい。

組成物は、それ自体、又は皮膜形成補助剤の存在下で、基質、特にケラチン物質に付着する連続皮膜を形成可能なポリマーである、皮膜形成ポリマーを含有していてもよい。本発明の組成物に使用可能な皮膜形成ポリマーには、フリーラジカル又は重縮合型の合成ポリマー、天然由来のポリマー、及びそれらの混合物、特にアクリルポリマー、ポリウレタン類、ポリエステル、ポリアミド類、ポリ尿素、及びセルロースポリマー、例えばニトロセルロースが含まれる。

【0089】

またポリマーは、ポリアミン、ポリアミノアミド、及びポリ第4級アンモニウム型のカチオン性ポリマー、特に以下のものから選択されてよい：

(1)第4級化されていない、又は第4級化されたジアルキルアミノアルキルアクリレート-又はメタクリレート-ビニルピロリドンコポリマー、例えば仏国特許第2077143号及び仏国特許第2393573号に記載されているポリマー。

(2)仏国特許第1492597号に記載されている、第4級アンモニウム基を有するセルロースエーテル誘導体。

【0090】

(3)カチオン性セルロース誘導体、例えば、水溶性の第4級アンモニウムモノマーがグラフトしたセルロース又はセルロース誘導体のコポリマーで、特に米国特許第4131576号に記載されているもの、例えば、特にメタクリロイルエチルトリメチルアンモニウム、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム、又はジメチルジアリルアンモニウムの塩がグラフトした、ヒドロキシメチル-、ヒドロキシエチル-又はヒドロキシプロピルセルロースのようなヒドロキシアルキルセルロース類。

(4)特に、米国特許第3589578号及び米国特許第4031307号に記載されているカチオン性多糖類、例えばグアーガム。

(5)酸素、硫黄又は窒素原子、もしくは芳香環又は複素環が挿入されていてもよい、直鎖状又は分枝状鎖を有する二価のアルキレン又はヒドロキシアルキレン基とピペラジニル単位からなるポリマー、並びにこれらのポリマーの酸化生成物及び/又は第4級化生成物。この種類のポリマーは、特に仏国特許第2162025号及び仏国特許第2280361号に記載されている。

【0091】

(6)特に、酸性化合物とポリアミンとの重縮合により調製された水溶性のポリアミノアミド類；これらのポリアミノアミド類は、エピハロヒドリン、ジエボキシド、二無水物、不

10

20

30

40

50

飽和の二無水物、ジ-不飽和誘導体、ビスハロヒドリン、ビスアゼチジニウム、ビスハロアシルジアミン、ビスアルキルハロゲン化物、もしくはビスハロヒドリン、ビスアゼチジニウム、ビスハロアシルジアミン、ビスアルキルハロゲン化物、エビハロヒドリン、ジエポキシド又はジ不飽和誘導体と反応性である二官能化合物との反応の結果生じたオリゴマーで架橋していてもよく；架橋剤は、ポリアミノアミドのアミン基当たり0.025~0.35モル%の範囲の割合で使用される；これらのポリアミノアミド類はアルキル化していてもよく、それらは一又は複数の第4級される第3級アミン官能基を有する。この種のポリマーは、特に仏国特許第2252840号及び仏国特許第2368508号に記載されている。ポリアミノアミド誘導体は、ポリカルボン酸とポリアルキレンポリアミン類を縮合させ、続いて二官能剤でアルキル化して得られる。例えば、アルキル基が1~4の炭素原子を有し、好ましくはメチル、エチル又はプロピルである、アジピン酸-ジアルキルアミノヒドロキシアルキルジアルキレントリアミンのポリマーを挙げることができる。この種のポリマーは、特に仏国特許第1583363号に記載されている。

10

【0092】

(8) 3~8の炭素原子を有する、飽和した脂肪族のジカルボン酸及びジグリコール酸から選択されるジカルボン酸と、少なくとも一の第2級アミン基と2つの第1級アミン基を有するポリアルキレンポリアミンとを反応させて得られるポリマー。ポリアルキレンポリアミンとジカルボン酸のモル比は、0.8:1~1.4:1である；その結果得られたポリアミノアミドは、ポリアミノアミドの第2級アミン基に対して、0.5:1~1.8:1のモル比のエピクロロヒドリンと反応させる。この種のポリマーは、特に、米国特許第3227615号及び米国特許第2961347号に記載されている。

20

(9) メチルジアリルアミン又はジメチルジアリルアンモニウムのシクロポリマー、特に仏国特許第2080759号及び仏国特許第2190406号に記載されているもの。

【0093】

(10) 仏国特許第2320330号、同2270846号、同2316271号、同2336434号及び同2413907号、及び米国特許第2273780号、同2375853号、同2388614号、同2454547号、同3206462号、同2261002号、同2271378号、同3874870号、同4001432号、同3929990号、同3966904号、同4005193号、同4025617号、同4025627号、同4025653号、同4026945号及び同4027020号に記載されている第4級ジアンモニウムポリマー。

30

(11) 特に欧州特許第122324号に記載されている、第4級ポリアンモニウムポリマー。

(12) 第4級ビニルピロリドンとビニルイミダゾールのポリマー、例えばBASF社からルピクアット(Luviquat)FC905、ルピクアットFC550及びルピクアットFC370の名称で販売されている製品。

(13) ポリアミン類、例えばCTFA辞書でポリエチレングリコール獣脂ポリアミンの参照名で、ヘンケル社(Henkel)から販売されているポリクアット(Polyquart)H。

【0094】

(14) メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩の架橋したポリマー、例えば、塩化メチルで第4級化されたメタクリル酸ジメチルアミノエチルが単独重合、又は塩化メチルで第4級化されたメタクリル酸ジメチルアミノエチルとアクリルアミドとが共重合し、単独重合又は共重合に続いて、オレフィン性不飽和化合物、特にメチレンビスアクリルアミドで架橋することにより得られるポリマー。特に、鉱物性油に50重量%の架橋したアクリルアミド/メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド(重量で20/80)のコポリマーを含有せしめてなる分散液の形態で該ポリマーを使用することができる。

40

【0095】

本発明で使用可能な他のカチオン性ポリマーは、ポリアルキレンイミン類、特にポリエチレンイミン類、ビニルピリジン又はビニルピリジニウム単位を有するポリマー、ポリア

50

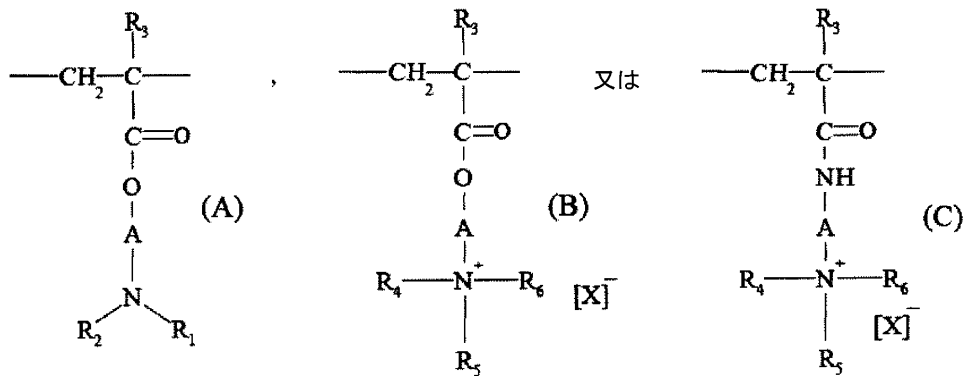
ミン類とエピクロロヒドリンの縮合物、第4級ポリウレイレン類及びキチン誘導体である。好ましくは、第4級アンモニウム基を有するセルロースエーテル誘導体、カチオン性多糖類、特にグアーガム、及びメチルジアリルアミン、又はジメチルジアリルアンモニウムのシクロポリマーに付与される。

【0096】

また、ポリマー鎖の一部を形成するか、又はそこに直接結合する、第1級、第2級、第3級及び/又は第4級アミン基を有し、500～約5000000、好ましくは1000～3000000の分子量を有するポリマーから選択されるカチオン性の固定用皮膜形成ポリマーを挙げることができる。特に、以下のものを挙げることができる：

【0097】

(1) 次の単位：



[上式中：

- R₃ は、水素原子又はCH₃基を示し；
 - Aは、1～6の炭素原子を有する二価の直鎖状又は分枝状のアルキレン基、又は1～4の炭素原子を有するヒドロキシアルキレン基であり；
 - R₁及びR₂は同一又は異なり、水素原子、又は1～6の炭素原子を有するアルキル基を表し；
 - R₄、R₅及びR₆は同一又は異なり、1～18の炭素原子を有するアルキル基、又はベンジル基を表し；
 - Xは、メトスルファートアニオン、又はハロゲン化物、例えば塩化物、ヨウ化物又は臭化物を示す]
- を有するポリマー。

クラス(1)のこれらのポリマーは、さらに、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ジアセトンアクリルアミド類、窒素が低級(C1-C4)アルキル基で置換されたアクリルアミド類及びメタクリルアミド類、アクリル酸又はメタクリル酸又はそのエステルから誘導された基、ビニルラクタム類、例えばビニルピロリドン又はビニルカプロラクタム、ビニルエステルのクラスから選択され得るモノマーから誘導される一又は複数の単位をさらに含んでいてもよい。

【0098】

しかして、クラス(1)のポリマーには、次のもの：

- 硫酸ジメチル又はジメチルハライドで第4級化されたメタクリル酸ジメチルアミノエチルとアクリルアミドのコポリマー；
- アクリルアミドとメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドとのコポリマー；
- アクリルアミドとメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメトスルファートとのコポリマー；
- 第4級化された又は第4級化されていないビニルピロリドン/ジアルキルアミノアルキルアクリレート又はメタクリレートのコポリマー；

- ビニルピロリドン単位を有する脂肪鎖ポリマー；
 - ジメチルアミノエチルメタクリレート／ビニルカプロラクタム／ビニルピロリドンのターポリマー；
 - 第４級化されたビニルピロリドン／ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドのコポリマー；
- が含まれる。

【００９９】

(２)好ましくは第４級アンモニウムを含有するカチオン性多糖類、例えば米国特許第３５８９５７８号及び米国特許第４０３１３０７号に記載されているもの、特にカチオン性トリアルキルアンモニウム基を有するグアーガム。この種の製品は、特にメイホール社(Mey hall)から、ジャガー(Jaguar) C １３Ｓ、ジャガー C １５及びジャガー C の商品名で販売されている。

(３)第４級ビニルピロリドンとビニルイミダゾールのコポリマー。

(４)キトサン又はその塩；使用可能な塩は、特にキトサンの酢酸塩、乳酸塩、グルタミン酸塩、グルコン酸塩、又はピロリドンカルボン酸塩である。これらの化合物には、アバー・テクノロジー社(Aber Technologies)からキタン・ブルート・スタンダード(Kytan Brut Standard)の名称で販売されている、９０．５重量％の脱アセチル化度を有するキトサン、アメルコール社(Amerchol)からキタマー(Kytamer)(登録商標) P C なる名称で販売されているキトサンピロリドンカルボキシレートが含まれる。

【０１００】

また、ポリマー鎖にランダムに分布する B 及び C 単位を有するポリマーから選択される両性の固定用ポリマーを挙げることもでき、ここで B は、少なくとも一の塩基性窒素原子を有するモノマーから誘導される単位を示し、C は一又は複数のカルボキシル基又はスルホン基を有する酸性モノマーから誘導される単位を示し、あるいは B 及び C は、双性イオン性のカルボキシペタイン又はスルホペタインモノマーから誘導される基を示し；さらに B 及び C は、第１級、第２級、第３級又は第４級アミン基を有するカチオン性のポリマー鎖を示してもよく、該鎖の少なくとも一のアミン基は、炭化水素基を介して結合したカルボキシル基又はスルホン基を担持しており、あるいはさらに、B 及び C は、エチレン- α 、 β -ジカルボキシル単位を有する鎖の一部をなし、そのカルボキシル基の１つが、一又は複数の第１級又は第２級アミン基を有するポリアミンと反応させられたものである。好ましい、両性の固定用ポリマーは以下のポリマーから選択される：

【０１０１】

(１)酸性のビニル単位と塩基性のビニル単位を有するコポリマー、例えば、特にアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、又はアルファ-クロロアクリル酸等の、カルボキシル基を担持するビニル化合物から誘導されるモノマー、及び特にジアルキルアミノアルキルアクリレート及びメタクリレート、及びジアルキルアミノアルキルメタクリルアミド及びアクリルアミド等の、少なくとも一の塩基性原子を有する置換されたビニル化合物から誘導される塩基性モノマーの共重合により得られるもの。

【０１０２】

(２)次の：

a)窒素原子上をアルキル基で置換されたアクリルアミド類及びメタクリルアミド類から選択される少なくとも一のモノマー、

b)一又は複数の反応性カルボキシル基を有する少なくとも一の酸性コモノマー、及び

c)第１級、第２級、第３級及び第４級アミン置換基を有するアクリル酸及びメタクリル酸のエステル、及びジメチルアミノエチルメタアクリレートを硫酸ジメチル又は硫酸ジエチルで第４級化した生成物等の、少なくとも一の塩基性コモノマー、から誘導される単位を有するポリマー。

【０１０３】

特に好ましい N 置換アクリルアミド類又はメタクリルアミド類は、アルキル基が ２ ～ １

10

20

30

40

50

2の炭素原子を有する化合物、特にN-エチルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-tert-オクチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、N-デシルアクリルアミド、N-ドデシルアクリルアミド及び対応するメタクリルアミド類である。

酸性コモノマーは、特にアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、及びフマル酸、及び1～4の炭素を有する、マレイン酸又は無水フマル酸のアルキルモノエステルから選択される。

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

【0104】

本発明の組成物、好ましくは増粘した又は増粘していないローション、増粘した又は増粘していないクリーム、ゲル、フォーム又はムースの形態、もしくは任意の他の適切な形態であってよい。適切であるならば、ポンプ式フラスコ又はエアゾール容器に包装されてもよい。好ましくは、増粘した又は増粘していないローションの形態をしている。

【0105】

本発明の化粧品用組成物は、体、又は顔、唇、睫毛、爪及び毛髪のスキンケア用、皮膚のクレンジング用及び/又は皮膚のメイクアップ用の製品、又は日焼け用又は自己サンタン製品、体の衛生用製品、毛髪を扱いやすくするための製品(hair management product)、特にヘアケア用、毛髪のカレンジング用、毛髪のスタイリング用、毛髪の成形用又は毛髪の着色用の製品の形態であってよい。

【0106】

組成物は、毛髪を扱う分野において、特に化合物のスタイル又は成形を保持、又は毛髪を手入れ、美容処理又はクレンジングするために、特に有利に適用されることが見出されている。毛髪を扱いやすくするための組成物は、好ましくはシャンプー、コンディショナー、手入れ又はスタイリング用のゲル、手入れ用のローション又はクリーム、コンディショニング用製品、セット用製品、ブロー乾燥用ローション、固定用又はスタイリング用の組成物、例えばラッカー又はスプレー；毛髪を再構成するためのローション；抜毛防止用のローション又はゲル、抗寄生虫用シャンプー、フケ防止用のローション又はシャンプー、又は抗脂漏用のトリートメントシャンプーである。ローションは種々の形態、特に蒸発形態又は泡もしくはムースの形態で組成物が提供されるように、噴霧器、ポンプ式フラスコ、又はエアゾール容器に包装されていてもよい。また組成物は、毛髪の着色用製品、特に酸化染色用製品の形態、適切な場合は、着色用シャンプー；又はパーマネントウェーブ処理、ストレート化又は脱色用の組成物の形態、又は染色、脱色、パーマネントウェーブ処理又はストレート化施術の前後、又はパーマネントウェーブ処理又はストレート化手順の2つの工程の間に適用されてすすがれる組成物の形態であってよい。

【0107】

本発明の組成物は、体又は顔の皮膚、ローション及び/又は表皮派生物の手入れ用組成物、特に保湿用組成物の形態、特に皮膚の美容処理を意図し、皮膚に保湿、滑らかさ、脱色性、栄養を付与し、太陽光線から保護し、又は特定の美容処理と共に付与される無色の手入れ用製品の形態であってもよい。よって、組成物は、唇用の手入れベース、リップスティック用の固定ベース、日光保護又は人工的にサンタン状態にするための組成物、顔の手入れ(日中、夜間、抗加齢又は保湿)用組成物；又は光防止用組成物であってもよい。また、皮膚のカレンジング用組成物、例えばメイクアップ除去用製品、又は入浴又はシャワー用ゲル、又はクレンジング用石鹸又はバーであってもよい。さらに、体の衛生用組成物の形態、特に脱臭及び/又は制汗用製品の形態、又は体毛除去用組成物又はアフターシェイビング用のゲル又はローションの形態であってもよい。

【0108】

また組成物は、体又は顔の皮膚、唇、睫毛、爪又は毛髪をメイクアップするための製品の形態；特にファンデーション、ほほ紅、ルージュ又はアイシャドウ、目の回りのくまを無効にする製品、アイライナー、マスカラ、リップスティック、リップグロス、又はリップペンシル；ネイルラッカー又はネイルケア用製品；又は体の皮膚用の一時的な入れ墨製

品であってもよい。

【0109】

さらに、本発明の組成物は、毛髪、特に化学的又は機械的処理により弱化した及び／又はダメージを受けた毛髪を手入れ及び美容処置、特に保護するために、有利に適用されることが見出されており；本発明のポリマーはトリートメント後、特に毛髪の染色、脱色又はストレート化工程の後に、特に使用可能である。

この理由のため、現在までに公知のパーマネントウェーブ処理技術の問題点は、毛髪への適用が、美容特性、例えば光沢、その機械的特性の低下、特に機械的強度の低下、さらには間隙率の増加に現れる、毛髪の質の低下を誘発する程、長時間にわたることである。弱化した毛髪は、特にブロー乾燥等の後続する処理において脆弱となるおそれがある。

10

【0110】

従って、本発明は、上述した少なくとも一のポリマーを含有する化粧品用組成物を、ケラチン物質、特に体又は顔の皮膚、唇、爪、毛髪及び／又は睫毛に適用することを含む、該物質をメイクアップ、手入れ、クレンジング、着色又は成形するための美容処理方法を提供する。

当該問題の美容処理方法は、このような組成物を提供することを含む、好ましくは毛髪、特にダメージを受けた及び／又は弱化した毛髪を手入れ及び／又はクレンジング及び／又は美容処理する方法であり；場合によっては、すすぎ工程及び／又は熱処理工程が続く。

これは、本発明の組成物を適用した後に、ケラチン物質、特に毛髪に、好ましくは30～60の温度で、10～25分加熱することによる熱処理をかけるためである。実際、この操作は、スタイリング用フード、ヘアドライヤー、赤外線ディスペンサー、又は任意の他の通常の加熱装置を使用して実施される。毛髪の加熱及びスミージング手段として、60～220、好ましくは120～200の温度の加熱アイロンを使用することもできる。

20

本発明を以下の実施例において、さらに詳細に例証する。

【実施例】

【0111】

モル質量の測定

重量平均(Mw)及び数平均(Mn)モル質量は、ゲル浸透又はGPCによる液体クロマトグラフィーで測定される(溶媒THF、直鎖状のポリスチレン標準を用いて確立された校正曲線、屈折率検出器)。分散度は以下のようにして算出される： $I_p = M_w / M_n$ 。

30

GPCはウォーターズ(Waters)WAT044225により販売されている、スチラゲル(Styragel)HR4/7、8×300mmを用いて実施される。

検出はウォーターズ410屈折計を用いて実施される。

溶離液はTHF(テトラヒドロフラン)であり、1ml/分の流量である。

注入容量は25で50マイクロリットルである。

校正は、ポリスチレン標準を使用して実施される。

【0112】

実施例1：ポリエチレングリコールがグラフトしたポリ(L-リジン)(g=3.5を有するPLL(20)-g-PEG(5))

40

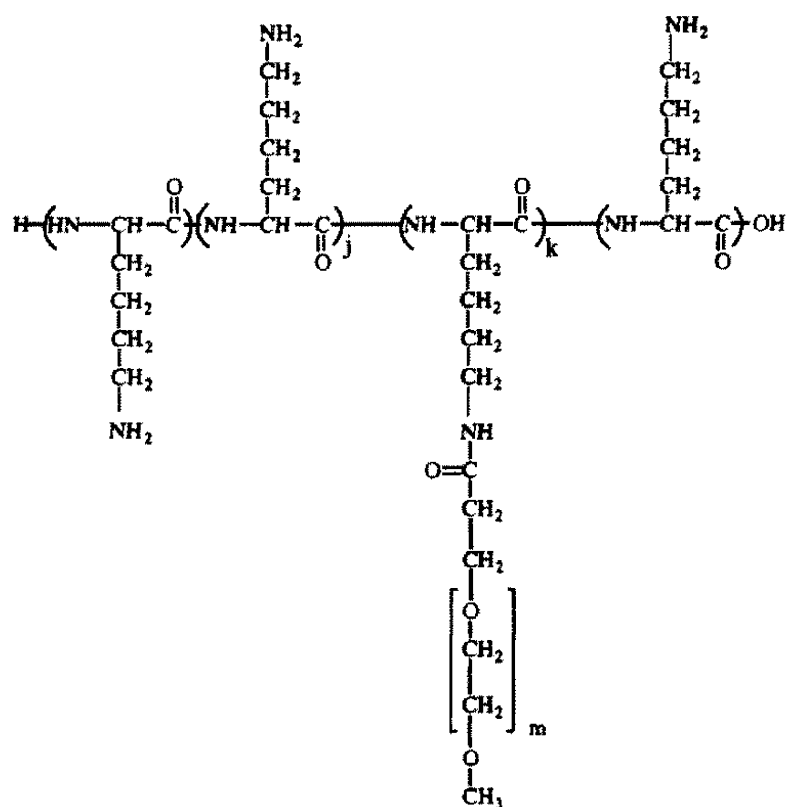
手順は、Spencer, J. Phys. Chem. B., Vol. 104, No. 14, 2000に記載されている。

2000g/molの分子量を有する500mgのポリ(L-リジン)ヒドロブロミドを、10mlの50mMホウ酸ナトリウム緩衝液(pH8.5)に溶解した。

5000g/molの分子量(Mw)を有する、1gのメトキシポリ(エチレングリコール)ニトロフェニルカルボナート(シェアウォーターポリマーズ(Shearwater Polymers)、ハンツビル、アラバマ州)を、攪拌しつつ、2.5mlの50mMホウ酸ナトリウム緩衝液(pH8.5)に溶解させた。この第2の溶液を、第1のポリリジン溶液に添加する。

反応を周囲温度(25)で6時間持続させる。続いて、溶液を、リン酸緩衝食塩水(pH7.4；285mlのバッファーに0.1mlの溶液)に対して、24時間(12000

50

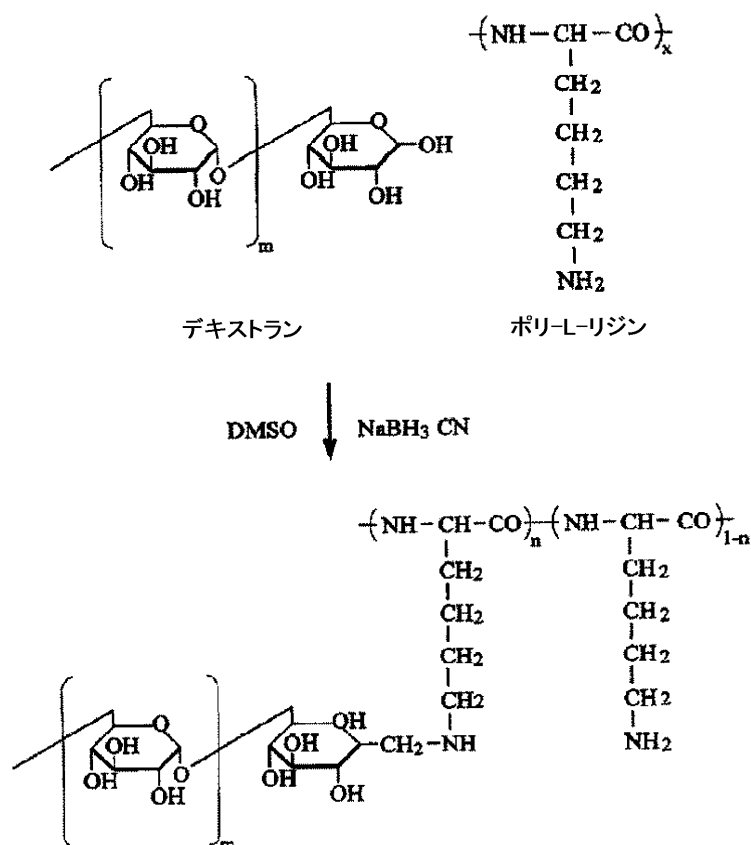


10

20

【 0 1 1 5 】

実施例 2 : デキストランがグラフトしたポリ(L-リジン)(PLL-g-デキストラン)
 米国特許第 2 0 0 2 0 1 6 3 0 4 号に記載された方法に従う。



10

20

30

40

50

50 mg (0.24 mmol) のポリ-L-リジンヒドロブロミド ($M_n = 51000$) を、2 ml の DMSO に溶解させる。デキストラン溶液を、3 ml の DMSO に 300 mg のデキストラン T10 ($M_n = 5800$) を溶解させることにより調製する。デキストラン溶液をポリリジン溶液に添加する。

30 マイクロリットルの酢酸を添加し、ついで、攪拌しつつ、1.5 mg のホウ化シアノ水素ナトリウム (NaBH_3CN) を添加する。

40 で2日後、10000 g/mol のカットオフを有する透析膜を介して、生成物を精製し、最終生成物を凍結乾燥させる。

所望のポリマーが白色パウダーの形態で得られる。

【0116】

実施例3：デキストランがグラフトしたポリ(L-リジン)(PLL-g-デキストラン)

50 mg (0.24 mmol) のポリ-L-リジンヒドロブロミド ($M_n = 51000$) を、2 ml の DMSO に溶解させる。デキストラン溶液を、4.5 ml の DMSO に 450 mg のデキストラン T10 ($M_n = 5800$) を溶解させることにより調製する。デキストラン溶液をポリリジン溶液に添加する。

30 マイクロリットルの酢酸を添加し、ついで、攪拌しつつ、2.5 mg のホウ化シアノ水素ナトリウム (NaBH_3CN) を添加する。

40 で2日後、10000 g/mol のカットオフを有する透析膜を介して、生成物を精製し、最終生成物を凍結乾燥させる。

所望のポリマーが白色パウダーの形態で得られる。

【0117】

実施例4：ポリ(N-2-ヒドロキシプロピルメタクリルアミド)がグラフトしたポリ(L-リジン)(PLL-g-PHPMA)

第1工程において、カルボン酸-官能化ポリ(N-2-ヒドロキシプロピルメタクリルアミ

ド)を調製する。

5 g の N - 2 - ヒドロキシプロピルメタクリルアミドを 40 ml のメタノールに溶解させ、26 mg の AIBN と 97 mg のメルカプトプロピオン酸を添加する。得られた混合物を窒素下でパージする。フラスコを密封し、24 時間、50℃で保持する。これによりポリマーが得られ、アセトン/ジエチルエーテルの混合物(3/1)から沈殿させることによって精製し、凍結乾燥させる。

これにより、GPC 及び末端カルボン酸基の滴定により測定した場合に、4400 g/mol の分子量(Mw)を有するポリマー pHPMA-COOH が得られる。

【0118】

第2工程において、20000 g/mol のモル質量を有する 0.240 g のポリ(リジン)ヒドロブロミドと、0.485 g の上述にて調製した pHPMA-COOH を、180 ml の水に溶解させる。0.5% の HCl を添加することにより、pH を 5 に調節する。

10

混合物に、20 ml の水に 0.318 g の 1-エチル-3-(ジメチルアミノプロピル)カルボジミドクロリドを溶解させた溶液を滴下する。2 時間、pH を 5 で保持し、混合物を周囲温度(25℃)で一晩放置する。

溶液を、3500 のカットオフを有するスペクトル・ポア透析膜を使用して透析し、ついで凍結乾燥させる。これにより、白色固形物の形態で、0.57 g のポリマーが得られる。

【0119】

20

¹H NMR による測定で、8 mol% のポリリジン単位がグラフトしていることが示された(3.9 ppm、pHPMA の CH、4.3 ppm、PLL の CH でのシグナルそれぞれの強度を比較)。

よって、得られたポリマーは、8% のグラフト度を有する、PHPMA がグラフトしたポリリジンである(100 中、8 つのリジン単位がグラフト)。

【0120】

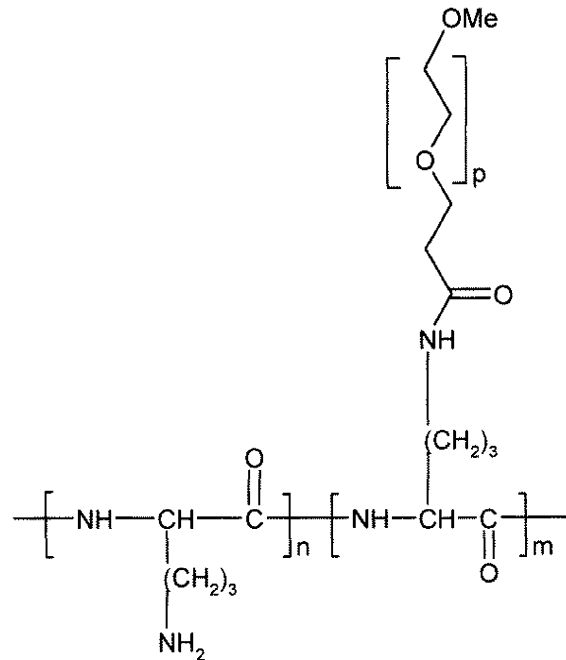
実施例 5 : PEG グラフト部を有するポリ(オルニチン)

60 ml の 0.08 M 四ホウ酸ナトリウム緩衝液(pH 8.5)に 100 mg のポリ(L-オルニチン)を含有せしめた溶液を調製する。溶液を 3 時間攪拌し、ついで、-3 回に分けて 200 mg のメトキシポリエチレングリコール-p-ニトロフェニルカルボナート(Mw 5000 g/mol)と混合する。混合物を光から保護しつつ、一晩攪拌する。続いて、24 時間以上かけて、6 回交換し、混合物を透析する(5 リットルの水)。

30

これにより、所望のポリマーの水溶液が得られる。

得られたポリマー内の鎖配列：



10

20

30

40

50

【 0 1 2 1 】

実施例 6 : 評価

中程度の脱色(アルカリ溶解度レベル: 20)にかけた1gの毛髪束AS20を、ラウリル硫酸ナトリウムの2重量%溶液を用い、10分間洗浄する。湿った毛髪束を、実施例1のポリマーの活性物質を含有する0.4gの水溶液を用い、全長にわたって処理する。それらを数分もみほぐし、ついで、60のオープンに30分入れる。続いて、毛髪束を水で10秒すすぎ、ついで空気乾燥させる。

【 0 1 2 2 】

審査人パネルは、未処理の対照となる毛髪束と比較して、本発明の組成物で処理された毛髪束の方がもつれがほぐれやすく、また滑らかであると評価した。

また審査者は、処理された毛髪束が、未処理の毛髪と比較して、非常に良好なレベルのもつれのほぐれやすさ、及び滑らかさ、柔軟性を、湿った毛髪、さらには乾燥後の乾燥した毛髪において示すことを見出した。これらの効果は、5回シャンプーした後も検出される。

本説明に縛られるものではないが、本発明の毛髪処理により、ダメージを受けた毛髪の質量特性及び表面特性が改善されることができると考えることができる。この理由は、ざらざらした表面テクスチャーを有するダメージを受けた毛髪が、本発明の処理後に滑らかになるためである; この効果は、処理後、5回までの連続したシャンプーでも保持される。

【 0 1 2 3 】

実施例 7 : 化粧品用洗浄組成物

以下のものを含有するシャンプーを調製する(重量%):

- 1% AS (活性物質)の実施例1のポリマー
- 12.5%のラウリルエーテル硫酸

これにより発泡溶液が得られ、毛髪束当たり0.3gの割合で溶液を、1gの毛髪束AS20に適用する。溶液を3分放置し、ついで水ですすぎ; 毛髪束をもつれをほぐすと、非常に容易にもつれがほぐれることが見出される; 40のフードで15分乾燥させる。乾燥した毛髪も、非常に良好にもつれがほぐれることが見出された。乾燥した毛髪は非常に柔軟で光沢がある。

【 0 1 2 4 】

実施例 8 : スタイルング用ローション

以下のものをポンプ式フラスコに導入する:

- 1 % A S (活性物質)の実施例 1 のポリマー
- 6 % のスタイリーズ (Styleze) W 2 0 固定用ポリマー
- 2 % のグリセロール
- 適量の防腐剤
- 全体を 1 0 0 % にする量の水

これによりスタイリング用ローションが得られる。

【 0 1 2 5 】

実施例 9 : エアゾールスタイリング用スプレー

活性物質の g で以下のものを含有する水性-アルコール性溶液を調製する。

- | | | |
|---------------|-----------|----|
| - ポリビニルピロリドン | 2 . 5 g | 10 |
| - 実施例 2 のポリマー | 0 . 6 5 g | |
| - グリセロール | 1 0 g | |
| - エタノール | 1 5 g | |
| - 水 | 3 6 g | |
| - D M E | 3 6 g | |

【 0 1 2 6 】

実施例 1 0 : マスカラ

以下の組成を有するマスカラを調製する：

- | | | |
|---|------------------|----|
| - ロウ | 2 4 g | |
| - 2 - アミノ - 2 - メチルプロパン - 1 , 3 - ジオール | 0 . 2 g | 20 |
| - トリエタノールアミン | 2 . 4 g | |
| - ステアリン酸 | 5 . 4 g | |
| - ジメチコンコポリオール (ダウ・コーニング社の Q 2 - 5 2 2 0) | 0 . 2 g | |
| - ポリメタクリル酸ナトリウム | 0 . 2 5 g A S | |
| - 実施例 5 のポリマー (A S) | 2 g | |
| - 顔料 | 6 g | |
| - 防腐剤 | 適量 | |
| - 水 | 全体を 1 0 0 g にする量 | |

【 0 1 2 7 】

実施例 1 1 : 発泡クレンジング用クリーム

以下のものを含有する組成物を調製する (重量 %) :

- | | | |
|---|------------------|----|
| - 実施例 1 のポリマー (A S) | 7 % | |
| - P E G - 8 | 7 % | |
| - 脂肪酸 | 2 9 % | |
| - n - 5 - オクタノイルサリチル酸 (チッメクス社 (Chimex) の
メキシリル (Mexoryl) S A B) | 0 . 3 % | |
| - ステアリン酸グリセロール S E | 5 % | |
| - ココイルグルコシド (5 0 % の活性物質を含有) (すなわち
1 % A S) | 2 % | |
| - 四ナトリウム E D T A | 0 . 2 % | 40 |
| - K O H | 7 % | |
| - 防腐剤 | 適量 | |
| - 水 | 全体を 1 0 0 g にする量 | |

水溶性成分 (水、防腐剤、E D T A、P E G - 8、実施例 1 のポリマー) からなる水相を 8 0 まで加熱する。

脂肪酸、ステアリン酸グリセロール、及び n - 5 - オクタノイルサリチル酸からなる脂肪相を 8 0 まで加熱し、攪拌しつつ、水相に添加する。

ついで、ココイルグルコシドを添加し、水の一部に K O H を溶解させる。8 0 で 1 0 分攪拌し続け、ついで全体を攪拌しつつ冷却する。

【 0 1 2 8 】

実施例 12 : 体のクレンジング用ゲル

以下のものを含有する組成物を調製する(A S の重量%) :

- 実施例 1 のポリマー(A S)	3 %	
- 脂肪酸	7 %	
- 水酸化カリウム	2 . 1 %	
- ラウレス硫酸ナトリウム	1 %	
- ココベタイン	5 %	
- グリセロール	4 %	
- 塩化カリウム	2 . 5 %	
- 塩化ナトリウム	1 %	10
- コカミド M E A	0 . 5 %	
- ヒドロキシプロピルメチルセルロース	0 . 2 5 %	
- 香料、染料	適量	
- 水	全体を 1 0 0 g にする量	

【 0 1 2 9 】

実施例 13 : 永続的に毛髪を成形する組成物

以下のものを含有する組成物を調製する(重量%) :

- チオグリコール酸	9 %	
- 2 0 % の NH_3 アンモニア水	9 %	
- 炭酸アンモニウム	4 . 5 %	20
- ココイルアミドプロピルベタイン / モノラウリン酸グリセロール (2 5 / 5)	0 . 4 % A S	
- E D T A	0 . 4 %	
- 実施例 1 のポリマー(A S)	2 %	
- 水	全体を 1 0 0 g にする量	

上述した永続的に再成形する組成物を、予め、セット用ローラーに巻かれた湿った毛髪に 1 5 分適用し、ついで、組成物を豊富な水ですすぐ。p H 3 を有する 8 容量の過酸化水素水を 5 分間適用し、その後、毛髪を再度すすぎ、ローラーを取り外し、乾燥させる。

【 0 1 3 0 】

実施例 14 : 体の手入れ用オイル

以下の成分を使用し、乾燥肌用の保湿油を調製する :

- カプリル / カプリン酸トリグリセリド	6 . 5 g	
- プロピレングリコールジカプリラート / ジカプラート	2 2 g	
- オクタン酸セテアリール及びミリスチン酸イソプロピル	5 g	
- ネオペンタン酸イソステアリル	2 . 5 g	
- ピーナッツ油	5 . 2 5 g	
- 実施例 1 のポリマー(A S)	0 . 5 g	
- パルミチン酸	0 . 2 g	
- 酸化防止剤、防腐剤、香料	適量	
- シクロメチコン	全体を 1 0 0 g にする量	40

【 0 1 3 1 】

実施例 15 : 顔の手入れ用クリーム

以下の成分を使用し、正常肌及び混合肌の保湿手入れ用クリームを調製する :

- ペトロラタム	4 g	
- 水素化ポリイソブテン	6 . 5 g	
- セチルアルコール	2 . 7 g	
- トリステアリン酸ソルビタン	0 . 5 g	
- P E G 4 0 ステアラート	3 . 2 g	
- ミリスチン酸ミリスチル	3 g	
- ステアリン酸グリセリル	3 g	50

- シアバター	2 g
- シクロメチコン	5 g
- ステアリン酸	0 . 2 g
- 水酸化ナトリウム	0 . 5 g
- クエン酸ナトリウム	0 . 1 g
- 実施例 1 のポリマー (A S)	1 g
- 酸化防止剤、防腐剤、香料	適量
- 水	全体を 1 0 0 g にする量

【 0 1 3 2 】

実施例 1 6 : 美容保湿用組成物

10

以下の成分を使用し、保湿用組成物を調製する：

A 1 相：

- ジステアリン酸スクロース	2 %
- 4 E O を含有するエトキシ化ステアリン酸ソルビタン (トウイーン (Tween) 6 1)	1 . 4 %
- ステアリン酸	0 . 7 5 %
- ヘプタン酸ステアリル (P C L ソリデ (solide) (登録商標))	5 . 5 %
- ワセリン	2 . 1 %
- 油 (アボカド及びホホバ)	8 . 6 %
- 揮発性シリコン油	3 . 7 %

20

A 2 相：

- シリコンガム (Q 2 - 1 4 0 3 フルイド)	4 %
- 酸化防止剤、防腐剤	適量

B 相：

- メチルパラベン	0 . 3 %
- トリエタノールアミン	0 . 4 %
- 実施例 1 のポリマー (A S)	1 %
- 水	全体を 1 0 0 g にする量

C 相：

- カルボキシビニルポリマー (カルボポール 9 8 0)	0 . 3 %
- 水	9 . 7 %

30

【 0 1 3 3 】

A 1 相と B 相を 6 5 まで加熱し、ついで攪拌しつつ混合する。分散液をホモジナイズ (2.0×10^6 Pa 及び 6.0×10^6 Pa) し、油球の大きさが 5 0 0 nm 未満である分散液を得る。A 2 相を、激しく攪拌しつつ、周囲温度で第 1 の分散液に分散させる。ついで、予め調製しておいた C 相を添加する。

これにより、乾燥肌に適した保湿用エマルションが得られる。

【 0 1 3 4 】

実施例 1 7 : コンディショナー

40

以下のものを含有する組成物を調製する (重量%)：

- 水中に 8 0 % のベヘニルトリメチルアンモニウムクロリド / イソプロパノールの混合物 (1 5 / 8 5)	1 %
- カチオン性エマルション D C 9 2 9 (ダウ・コーニング社)	4 %
- p - ヒドロキシ安息香酸メチル	0 . 2 %
- 実施例 1 のポリマー (A S)	3 %
- 水	全体を 1 0 0 g にする量

コンディショナーを湿った毛髪に適用する。2 分放置し、ついですすぐ。除去が非常に容易で、毛髪のもつれのほぐれ具合が非常に良好である。乾燥した毛髪は非常に柔軟で光沢がある。

【 0 1 3 5 】

50

実施例 18：酸化脱色後の処理

酸化脱色施術を、天然の茶色の毛髪において、ロレアル社の市販品ブラティフィズ(Platifiz)を使用して実施する。

脱色施術後、毛髪を水ですすぎ、防腐剤の存在下、実施例 1 のポリマーの 2 % 水溶液を含有する組成物で、5 分間処理する。処理された毛髪を、十分な水で再度すすぎ、乾燥させる。

本発明の組成物で処理された毛髪は、対照となる毛髪(脱色し、処理されないもの)よりも米良かで柔軟であり、もつれも容易にほぐれることが見出される。

【0136】

実施例 19：毛髪の染色後の処理

酸化染色施術を、天然の茶色の毛髪において、ロレアルパリ社の市販品エクセレンス・クレメ・チャタイン(Excellence Creme Chatain)を使用して実施する。

染色後処理として、防腐剤の存在下、実施例 1 のポリマーの 2 重量 % 水溶液を含有する組成物を 15 分間適用し、ついで毛髪を水ですすぎ、乾燥させる。

【0137】

実施例 20：ストレート化後の処理

ストレート化活性成分として、水中に 0.8 M 濃度のテトラメチルグアニジンを含有するストレート化用組成物を作製する。組成物の pH は 13.3 である。この組成物を天然にカールしたアフリカ人の毛髪に、30 の温度で 15 分間適用する。毛髪は効果的にストレートになる。

ついで：

- 5 % AS の実施例 1 のポリマー
- 5 % AS のポリエチレングリコール(1000 g/mol)
- 全体を 100 % にする量の水

溶液を 15 分間適用する。続いて、毛髪をすすぎ、ついで乾燥させる。

処理されたストレート化の毛髪は、櫛通りが容易で、滑らかな感触があることが見出された。

10

20

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2008/050209

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. A61K8/88 A61Q5/02 A61Q5/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, 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	FR 2 889 531 A (RHODIA CHIMIE SOC PAR ACTIONS [FR]) 9 February 2007 (2007-02-09) page 5, line 10 - line 16 page 6, line 24 - page 8, line 23 page 8, line 11 page 13, line 26 - line 30 claims 1,2,5,8,13,17-19	1-4,6,9, 10,12,15
X	FR 2 867 679 A (OREAL [FR]) 23 September 2005 (2005-09-23) page 1, line 1 - line 5 page 27, line 2 claims 1-3,10-18,20-28,31,35	1,3,6,7, 9
X	JP 08 217656 A (POLA CHEM IND INC) 27 August 1996 (1996-08-27) *abstract*	1,16-20
-/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document but published on or after the international filing date 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed 'T' 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 'X' 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 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined 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 7 octobre 2008		Date of mailing of the international search report 15/10/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Pelli Wablat, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2008/050209

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003 146863 A (KAO CORP) 21 May 2003 (2003-05-21) Abstract	1
A	FR 2 851 465 A (OREAL [FR]) 27 August 2004 (2004-08-27) page 2, paragraph 3; claims; examples	1-20
A	WO 2007/017610 A (OREAL [FR]; PHILIPPE MICHEL [FR]; METOIS ALEXANDRA [FR]) 15 February 2007 (2007-02-15) page 3, line 8 - line 15	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2008/050209

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2889531	A	09-02-2007	EP 1922331 A2 WO 2007017591 A2 KR 20080033509 A	21-05-2008 15-02-2007 16-04-2008
FR 2867679	A	23-09-2005	EP 1727596 A1 WO 2005092274 A1 US 2007141006 A1	06-12-2006 06-10-2005 21-06-2007
JP 8217656	A	27-08-1996	JP 3595592 B2	02-12-2004
JP 2003146863	A	21-05-2003	JP 3657908 B2	08-06-2005
FR 2851465	A	27-08-2004	NONE	
WO 2007017610	A	15-02-2007	EP 1909914 A2 FR 2889448 A1 US 2008213206 A1	16-04-2008 09-02-2007 04-09-2008

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2008/050209

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. A61K8/88 A61Q5/02 A61Q5/12		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) A61K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 889 531 A (RHODIA CHIMIE SOC PAR ACTIONS [FR]) 9 février 2007 (2007-02-09) page 5, ligne 10 - ligne 16 page 6, ligne 24 - page 8, ligne 23 page 8, ligne 11 page 13, ligne 26 - ligne 30 revendications 1,2,5,8,13,17-19	1-4,6,9, 10,12,15
X	FR 2 867 679 A (OREAL [FR]) 23 septembre 2005 (2005-09-23) page 1, ligne 1 - ligne 5 page 27, ligne 2 revendications 1-3,10-18,20-28,31,35	1,3,6,7, 9
X	JP 08 217656 A (POLA CHEM IND INC) 27 août 1996 (1996-08-27) *abstract*	1,16-20
-/-		
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
7 octobre 2008		15/10/2008
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Pelli Wablat, B

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2008/050209

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	JP 2003 146863 A (KAO CORP) 21 mai 2003 (2003-05-21) Abstract	1
A	FR 2 851 465 A (OREAL [FR]) 27 août 2004 (2004-08-27) page 2, alinéa 3; revendications; exemples	1-20
A	WO 2007/017610 A (OREAL [FR]; PHILIPPE MICHEL [FR]; METOIS ALEXANDRA [FR]) 15 février 2007 (2007-02-15) page 3, ligne 8 - ligne 15	1-20

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2008/050209

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2889531	A	09-02-2007	EP 1922331 A2	21-05-2008
			WO 2007017591 A2	15-02-2007
			KR 20080033509 A	16-04-2008
FR 2867679	A	23-09-2005	EP 1727596 A1	06-12-2006
			WO 2005092274 A1	06-10-2005
			US 2007141006 A1	21-06-2007
JP 8217656	A	27-08-1996	JP 3595592 B2	02-12-2004
JP 2003146863	A	21-05-2003	JP 3657908 B2	08-06-2005
FR 2851465	A	27-08-2004	AUCUN	
WO 2007017610	A	15-02-2007	EP 1909914 A2	16-04-2008
			FR 2889448 A1	09-02-2007
			US 2008213206 A1	04-09-2008

フロントページの続き

(51) Int. Cl.		F I	テーマコード (参考)
A 6 1 Q 19/00 (2006.01)		A 6 1 Q 19/00	
A 6 1 Q 5/12 (2006.01)		A 6 1 Q 5/12	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, T R), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, K G, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 バルバラ, フィリップ
フランス国 エフ - 9 2 2 7 0 ボワ - コロンブ, リュ ラスパイユ, 4 9

(72) 発明者 フィリップ, ミシェル
フランス国 エフ - 9 1 3 2 0 ヴィスー, リュ ピエール エ マリー キュリー, 3 4

F ターム(参考) 4C083 AA122 AB032 AB082 AB312 AB332 AB412 AC012 AC061 AC102 AC122
AC172 AC231 AC242 AC331 AC342 AC352 AC392 AC422 AC442 AC482
AC532 AC542 AC642 AC692 AC712 AC772 AC782 AD042 AD072 AD092
AD152 AD162 AD172 AD222 AD282 AD392 AD411 AD412 BB04 BB05
BB06 BB07 BB21 BB46 BB47 BB49 CC05 CC06 CC14 CC23
CC32 CC33 CC34 CC38 CC39 DD08 DD23 DD27 DD31 DD41
EE06 EE12 EE28 EE29 FF01