

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-143902

(P2010-143902A)

(43) 公開日 平成22年7月1日(2010.7.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
A 6 1 K 8/85 (2006.01)	A 6 1 K 8/85	4 C 0 8 3
A 6 1 K 8/84 (2006.01)	A 6 1 K 8/84	
A 6 1 K 8/67 (2006.01)	A 6 1 K 8/67	
A 6 1 K 8/64 (2006.01)	A 6 1 K 8/64	
A 6 1 K 8/891 (2006.01)	A 6 1 K 8/891	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L 外国語出願 (全 68 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-285704 (P2009-285704)	(71) 出願人	391023932 ロレアル
(22) 出願日	平成21年12月16日 (2009.12.16)		フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14
(31) 優先権主張番号	0858677	(74) 代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦
(32) 優先日	平成20年12月17日 (2008.12.17)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100089037 弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
		(72) 発明者	セシール・ベボ フランス・92110・クリシー・リュ・ ドゥ・ラブルヴォワール・14

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分枝状スルホポリエステル、および特定の界面活性剤を含む化粧用組成物、ならびにヘアスタイリングにおける使用

(57) 【要約】

【課題】毛髪をスタイリングおよび成形するための優れた組成物を提供すること。

【解決手段】本出願は、化粧品として許容される媒体中に、

(i)1つまたは複数の分枝状スルホポリエステル、および

(ii)1つまたは複数の非イオン性オキシアルキレン化またはグリセロール化界面活性剤を含む化粧用組成物に関する。

本出願は、特に、毛髪のスタイリングおよび成形のための、本組成物の使用にも関する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

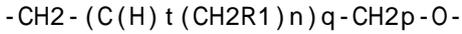
【請求項1】

化粧品として許容される媒体中に、

(i)1つまたは複数の分枝状スルホポリエステル、および

(ii)1つまたは複数の非イオン性オキシアルキレン化またはグリセロール化界面活性剤を含み、

前記オキシアルキレン化またはグリセロール化界面活性剤は、少なくとも6個の炭素原子および構造：



[式中、nまたはpまたはqは、互いに独立に0または1を表し、

tは1または2を表し、

R1は水素原子またはヒドロキシ基を表す]

の少なくとも1つの基を含む1つまたは複数の炭化水素ベースの鎖を含む化合物であり、組成物の全重量に対して0.1から3重量%の1つまたは複数の非イオン性オキシアルキレン化またはグリセロール化界面活性剤を含むことを特徴とする化粧品組成物。

【請求項2】

分枝状スルホポリエステルが、

(a)スルホン酸官能基を有さない少なくとも1つのジカルボン酸、

(b)少なくとも1つのジオール、またはジオールとジアミンとの混合物、

(c)ヒドロキシル、アミノ、およびカルボキシル基から選択される2つの同一のまたは異なる反応性官能基を含み、少なくとも1つのスルホン酸官能基をさらに有する少なくとも1つのモノマー、

(d)ヒドロキシル基、アミノ基、およびカルボキシル基から選択される少なくとも3個の同一のまたは異なる反応性官能基を含む少なくとも1つのモノマー

の重縮合によって得られる、請求項1に記載の化粧品組成物。

【請求項3】

分枝状スルホポリエステルが、ヒドロキシカルボン酸およびアミノカルボン酸、またはこれらの混合物から選択される2つの異なる反応性官能基を含むモノマーから誘導される単位(e)を含む、請求項2に記載の化粧品組成物。

【請求項4】

使用される化合物が、

(a)スルホン酸官能基を有さない少なくとも1つのジカルボン酸、

(b)少なくとも1つのジオール、またはジオールとジアミンとの混合物、

(c)ヒドロキシル、アミノ、およびカルボキシル基から選択される2つの同一のまたは異なる反応性官能基を含み、少なくとも1つのスルホン酸官能基をさらに有する少なくとも1つのモノマー、

(d)ヒドロキシル基、アミノ基、およびカルボキシル基から選択される、少なくとも3個の同一のまたは異なる反応性官能基を含む少なくとも1つのモノマー

の重縮合によって得られる分枝状スルホポリエステルから選択される、請求項1から3のいずれか一項に記載の化粧品組成物。

【請求項5】

組成物の全重量に対して0.2から15重量%、好ましくは0.5から10重量%の、1つまたは複数の分枝状スルホポリエステルを含む、請求項1から4のいずれか一項に記載の化粧品組成物。

【請求項6】

非イオン性オキシアルキレン化またはグリセロール化界面活性剤が、

- ・オキシアルキレン化またはグリセロール化脂肪アルコール、
- ・アルキル鎖がC₈~C₁₈アルキル鎖である、オキシアルキレン化アルキルフェノール、
- ・オキシアルキレン化またはグリセロール化脂肪アミド、
- ・オキシアルキレン化植物油、

10

20

30

40

50

- ・C₆～C₃₀酸のオキシアルキレン化ソルビタンエステル、
- ・脂肪酸のオキシアルキレン化ショ糖エステル、
- ・脂肪酸のポリエチレングリコールエステル、
- ・エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマー、
- ・これらの混合物

から選択されることを特徴とする、請求項1から5のいずれか一項に記載の化粧品組成物。

【請求項7】

オキシアルキレン単位の平均数が有利には2と150単位の間であり、好ましくはこれらがオキシエチレン単位、またはオキシプロピレン単位、またはこれらの混合物であることを特徴とする、請求項1から6のいずれか一項に記載の化粧品組成物。

10

【請求項8】

陰イオン性、非イオン性、両性、または陽イオン性固定化ポリマーの中から選択される1つまたは複数のさらなる固定化ポリマーを含む、請求項1から7のいずれか一項に記載の化粧品組成物。

【請求項9】

増粘剤、浸透剤、香料、染料、可塑剤、バッファー、セラミド、シュードセラミド、パントロールなどのビタミンまたはプロビタミン、乳白剤、還元剤、乳化剤、保存剤、鉱物充填剤、真珠光沢剤、フレーク、日焼け止め、タンパク質、保湿剤、皮膚軟化剤、粘滑剤、消泡剤、制汗剤、フリーラジカル捕獲剤、殺菌剤、金属イオン封鎖剤、ふけ防止剤、抗酸化剤、塩基性化剤、酸性化剤、本発明のもの以外の界面活性剤、およびシリコンから選択される1つまたは複数のアジュバントを含む、請求項1から8のいずれか一項に記載の化粧品組成物。

20

【請求項10】

スタイリングのための、特に、ケラチン物質、好ましくはヒトのケラチン物質、特に毛髪をスタイリングまたは成形するための、請求項1から9のいずれか一項に記載の化粧品組成物の使用。

【請求項11】

毛髪に、請求項1から9のいずれか一項に記載の組成物を適用すること、毛髪を任意ですぐごとく、次いで毛髪を成形し、乾燥することを含む、スタイリング方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、1つまたは複数の分枝状スルホポリエステルおよび1つまたは複数の非イオン性オキシアルキレン化またはグリセロール化界面活性剤を含む新規な化粧用組成物に関し、特にスタイリングにおけるこれらの組成物の使用にも関する。

【0002】

本発明は、これらの組成物を用いてケラチン物質をスタイリングする方法にも関する。

【背景技術】

【0003】

ヘアスタイリングおよび固定用の組成物における分枝状スルホポリエステルの使用は知られており、例えば、欧州特許出願公開第0966946号、国際公開第98/38969号、および国際公開第99/63955号に記載されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】欧州特許出願公開第0966946号

【特許文献2】国際公開第98/38969号

【特許文献3】国際公開第99/63955号

【特許文献4】国際公開第95/18191号

50

【特許文献 5】	国際公開第97/08261号	
【特許文献 6】	国際公開第97/20899号	
【特許文献 7】	仏国特許出願公開第8516334号	
【特許文献 8】	米国特許第4957732号	
【特許文献 9】	欧州特許第186507号	
【特許文献 10】	欧州特許出願公開第342834号	
【特許文献 11】	特開平2-295921号	
【特許文献 12】	仏国特許第1222944号	
【特許文献 13】	独国特許出願公開第2330956号	
【特許文献 14】	ルクセンブルク特許出願公開第75370号	10
【特許文献 15】	ルクセンブルク特許出願公開第75371号	
【特許文献 16】	仏国特許第1222944号	
【特許文献 17】	仏国特許第1580545号	
【特許文献 18】	仏国特許第2265782号	
【特許文献 19】	仏国特許第2265781号	
【特許文献 20】	仏国特許第1564110号	
【特許文献 21】	仏国特許第2439798号	
【特許文献 22】	米国特許第2047398号	
【特許文献 23】	米国特許第2723248号	
【特許文献 24】	米国特許第2102113号	20
【特許文献 25】	英国特許第839805号	
【特許文献 26】	仏国特許第2350384号	
【特許文献 27】	仏国特許第2357241号	
【特許文献 28】	仏国特許第2198719号	
【特許文献 29】	米国特許第4128631号	
【特許文献 30】	欧州特許出願公開第080976号	
【特許文献 31】	仏国特許第2077143号	
【特許文献 32】	仏国特許第2393573号	
【特許文献 33】	米国特許第3589578号	
【特許文献 34】	米国特許第4031307号	30
【特許文献 35】	米国特許第4131576号	
【特許文献 36】	米国特許第3836537号	
【特許文献 37】	仏国特許第1400366号	
【特許文献 38】	欧州特許出願公開第0412704号	
【特許文献 39】	欧州特許出願公開第0412707号	
【特許文献 40】	欧州特許出願公開第0640105号	
【特許文献 41】	国際公開第95/00578号	
【特許文献 42】	欧州特許出願公開第0582152号	
【特許文献 43】	国際公開第93/23009号	
【特許文献 44】	米国特許第4693935号	40
【特許文献 45】	米国特許第4728571号	
【特許文献 46】	米国特許第4972037号	
【特許文献 47】	欧州特許出願公開第0751162号	
【特許文献 48】	欧州特許出願公開第0637600号	
【特許文献 49】	欧州特許出願公開第0648485号	
【特許文献 50】	仏国特許出願公開第2743297号	
【特許文献 51】	欧州特許出願公開第0656021号	
【特許文献 52】	国際公開第94/03510号	
【特許文献 53】	欧州特許出願公開第0619111号	
【非特許文献】		50

【 0 0 0 5 】

【非特許文献1】Walter Noll、「Chemistry and Technology of Silicones」(1968年)、Academic Press

【非特許文献2】Cosmetics and Toiletries、91巻、76年1月、27～32頁、Todd & Byers、「Volatile Silicone Fluids for Cosmetics」

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

それにもかかわらず、分枝状スルホポリエステルの使用は、
大量のアルコールを含むヘアラッカーにおけるこれらのポリエステルの使用により、一般的に、良好なスタイリング特性がもたらされるが、そのために十分なラッカリング(lacquering)力を得ることができるようになるわけではなく、

アルコール含量が高いラッカーの形態のこれらのポリエステルの適用すると、ブラッシング後、毛髪に乾燥感を与え、この望ましくない現象は乾燥した毛髪に対して特に顕著であり、

これらのポリエステルは一般的に半固体の形態であり、この特性によりこれらの使用が困難になることが多く、特に、処置すべき毛髪全体にわたってこれらポリエステルを確実に均一に分配するのが困難になることが多い

という欠点がないわけではない。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

意外なことに、および有利には、本出願人は、1つまたは複数の分枝状スルホポリエステルの、1つまたは複数の非イオン系オキシアルキレン化またはグリセロール化界面活性剤と一緒に使用すると、前記の欠点を克服することが可能になることを実証している。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 8 】

したがって、本発明の一主題は、1つまたは複数の分枝状スルホポリエステル、および1つまたは複数の非イオン系オキシアルキレン化またはグリセロール化界面活性剤を含む化粧用組成物であり、

オキシアルキレン化またはグリセロール化界面活性剤は、少なくとも6個の炭素原子および構造：



[式中、nまたはpまたはqは、互いに独立に0または1を表し、
tは1または2を表し、

R1は水素原子またはヒドロキシ基を表す]

の少なくとも1つの基を含む1つまたは複数の炭化水素ベースの鎖を含む化合物であり、

組成物は、組成物の全重量に対して0.1から3重量%の1つまたは複数の非イオン性オキシアルキレン化もしくはグリセロール化界面活性剤を含む。

【 0 0 0 9 】

得られた組成物は、ゲル、ムース、スプレー、クリーム、またはペーストの形態である。

【 0 0 1 0 】

本発明による組成物は、調製および適用が容易である。これらは適用部位に十分に局在してとどまり、流ることがない。本発明による組成物は、徐々に粘度が低下することなしに適用することができる。

【 0 0 1 1 】

さらに、本発明による組成物は、ヘアスタイルを、自然で長時間持続する形態で保持させるのを可能にする。

【 0 0 1 2 】

本発明の別の主題は、本発明による組成物を用いる、ケラチン物質、好ましくはヒト

のケラチン物質、特に毛髪をスタイリングするための方法である。

【0013】

本発明の別の主題は、特に、ケラチン物質、好ましくはヒトのケラチン物質、特に毛髪をスタイリングおよび成形するための、本発明による組成物の使用である。

【0014】

本発明の他の特徴、態様、主題、および利点は、以下の記載および実施例を読めば、さらにより明確になる。

【0015】

本出願の意味の範囲内における「(メタ)アクリルの」の語は、「アクリルの、またはメタクリルの」を意味すると理解される。

10

【0016】

本発明の組成物において用いられている分枝状スルホポリエステルは、先行技術において知られている。これらの構造および合成は、国際公開第95/18191号、国際公開第97/08261号、および国際公開第97/20899号の文書において記載されている。

【0017】

好ましいのは、特に、

(a)スルホン酸官能基を有さない少なくとも1つのジカルボン酸と、

(b)少なくとも1つのジオール、またはジオール、およびジアミンの混合物と、

(c)ヒドロキシル基、アミノ基、およびカルボキシル基から選択される2つの同一の、または異なる反応性官能基を含み、少なくとも1つのスルホン酸官能基をさらに有する少なくとも1つのモノマーと、

20

(d)ヒドロキシル基、アミノ基、およびカルボキシル基から選択される少なくとも3個の同一の、または異なる反応性官能基を含む少なくとも1つのモノマーと

の重縮合によって得られる分枝状スルホポリエステルである。

【0018】

単位(a)を形成するジカルボン酸は、脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、およびこのような酸の混合物であってよい。

【0019】

例として、1,4-シクロヘキサジオイック(cyclohexanedioic)酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、1,3-シクロヘキサジオイック酸、フタル酸、テレフタル酸、およびイソフタル酸、ならびにこのような酸の混合物を言及することができる。

30

【0020】

単位(b)を形成するジオールは、例えば、アルカンジオールおよびポリアルキレンジオールから選択され、例として、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、およびポリプロピレングリコールを言及することができる。

【0021】

単位(b)の一部を形成することができるジアミンは、アルカンジアミンおよびポリオキシアルキレンジアミンから選択されることが好ましい。

40

【0022】

単位(c)の「スルホン酸官能基」の表現は、スルホン酸官能基(-SO₃H)、およびスルホン酸官能基をアルカリ金属水酸化物などの塩基で中和することによって得られる、対応する塩化されている官能基の両方を包含する。

【0023】

スルホン酸官能基は、好ましくは、有機塩基または無機塩基によって中和されている形態である。

【0024】

単位(c)は、例えば、酸および/または中和されている形態の、好ましくは中和された形態の、全て少なくとも1つのスルホン酸基を有する、ジカルボン酸、ジカルボン酸エステ

50

ル、グリコール、およびヒドロキシ酸から誘導される。

【0025】

少なくとも1つのスルホン酸官能基を有する単位(c)は、モノマーの全量の2から15モル%を表すことが好ましい。

【0026】

多官能性モノマーから誘導される単位(d)は、モノマー全量に対して0.1と40モル%の間の量で存在することが好ましい。

【0027】

単位(d)を形成する多官能性モノマーは、例えば、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、無水トリメリット酸、エリスリトール、トレイトール、ジペンタエリスリトール、ピロメリット酸二無水物、およびジメチルプロピオン酸から選択される。

10

【0028】

分枝状スルホポリエステルは、上記に記載した単位(a)から(d)の4タイプの単位の他に、例えば、ヒドロキシカルボン酸、およびアミノカルボン酸、またはこれらの混合物から選択される2つの異なる反応性官能基を含むモノマーから誘導される単位(e)を含むことができる。

【0029】

これらの単位(e)は、(a)、(b)、(c)、(d)、および(e)のモノマーの合計量の最高40モル%を表すことができる。

20

【0030】

もちろん、本発明において用いられる分枝状スルホポリマーは、カルボン酸官能基の当量の数、存在することができるヒドロキシル官能基およびアミノ官能基の当量の数に実質的に等しい、モノマーの混合物から得られることが好ましい。

【0031】

本発明のスタイリング組成物において用いられる分枝状スルホポリマーは知られており、例えば、Eastmanが販売している。好ましい市販製品として、EastmanがAQ1350(登録商標)の名称で販売している製品を言及することができる。

【0032】

本発明による組成物は、有利には、組成物の全重量に対して、0.2から15重量%、好ましくは0.5から10重量%の1つまたは複数の分枝状スルホポリエステルを含む。

30

【0033】

本発明による組成物は、1つまたは複数の非イオン性オキシアルキレン化またはグリセロール化界面活性剤も含む。

【0034】

「オキシアルキレン化またはグリセロール化界面活性剤」の表現は、本発明の意味の範囲内において、少なくとも6個の炭素原子および構造：



[式中、nまたはpまたはqは、互いに独立に0または1を表し、

tは1または2を表し、

R1は水素原子またはヒドロキシ基を表す]

の少なくとも1つの基を含む1つまたは複数の炭化水素ベースの鎖を含む化合物を意味すると理解される。

40

【0035】

これらの基は、オキシエチレン化(q=0、p=1)、オキシプロピレン化(q=1、n=0、t=2、p=1、もしくはq=1、t=1、n=1、R1=H)、またはグリセロール化(q=1、n=0、t=2、p=1、もしくはq=1、t=1、n=1、R1=OH)と言及することができる。

【0036】

より詳しくは、非イオン性オキシエチレン化またはグリセロール化界面活性剤は、
-オキシアルキレン化またはグリセロール化脂肪アルコール、

50

-そのアルキル鎖が $C_8 \sim C_{18}$ アルキル鎖である、オキシアルキレン化アルキルフェノール、
 -オキシアルキレン化またはグリセロール化脂肪アミド、
 -オキシアルキレン化植物油、
 - $C_6 \sim C_{30}$ 酸のオキシアルキレン化ソルビタンエステル、
 -脂肪酸のオキシアルキレン化ショ糖エステル、
 -脂肪酸のポリエチレングリコールエステル、
 -エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのコポリマー、
 -これらの混合物
 から選択される。

【0037】

より詳しくは、オキシアルキレン単位の平均数が2と150単位の間であるのが有利である。これらがオキシエチレンもしくはオキシプロピレン単位、またはこれらの混合物であることが好ましい。

【0038】

グリセロール化界面活性剤に関して、これらが、平均で1から20個の、特に1.5から5個のグリセロール基を含むことが好ましい。

【0039】

本発明の特に有利な一実施形態に関して、組成物は、オキシアルキレン化またはグリセロール化 $C_6 \sim C_{30}$ アルコールから選択される、少なくとも1つの非イオン性界面活性剤を含む。

【0040】

化粧品として許容される媒体が水性であることが好ましい。

【0041】

本発明による化粧用組成物は、組成物の全重量に対して、好ましくは0.05と40重量%の間の、非常に好ましくは1と20重量%の間の量の1つまたは複数の有機溶媒も含むことができる。

【0042】

この有機溶媒は、 C_2 から C_4 の低級アルコール、特にエタノール、多価アルコール、および多価アルコールのエーテル、例えば、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、またはグリセロールであってよい。

【0043】

本発明による組成物は、他の化粧品として許容される補助剤、例えば、本発明の界面活性剤以外のイオン性または非イオン性界面活性剤、さらなる増粘剤、エトキシ化または非エトキシ化脂肪アルコール、共増粘剤、浸透剤、香料、色素、可塑剤、バッファー、および様々な慣例的な補助剤、例えば、ロウ、揮発性または不揮発性シリコーン(環状もしくは直鎖もしくは分枝の、および有機修飾されている、特にアルコキシ化されている、もしくはアミン基によって修飾されている、もしくは非修飾の、例えばシリコーンゴムである)、セラミド、シュードセラミド、植物性、鉱物性、または合成の油、パンテノールなどのビタミンまたはプロビタミン、乳白剤、還元剤、乳化剤、保存剤、鉱物充填剤、真珠光沢剤、フレイク、日焼け止め、タンパク質、陰イオン性、非イオン性、陽イオン性、または両性の固定化ポリマー、保湿剤、皮膚軟化剤、粘滑剤、消泡剤、制汗剤、フリーラジカル捕獲剤、殺菌剤、金属イオン封鎖剤、ふけ防止剤、抗酸化剤、塩基性化剤、酸性化剤、ならびに毛髪に適用することが意図される化粧用組成物において従来用いられるあらゆる他の添加剤も含むことができる。

【0044】

本発明の組成物に適するさらなるゲル化剤および/または増粘剤は、当技術分野においてよく知られており、ポリ(オキシアルキレン)グリコール、ポリ(オキシアルキレン)グリコールエステル、アルギン酸塩、バイオサッカライド、デンプン誘導体、天然ゴム、例えば、キサンタンゴム、グアーゴム、イナゴマメゴム、スクレログルカン、キチンの、およびキトサンの誘導体、カラギーナン、粘土、ならびにこれらの混合物から選択することが

10

20

30

40

50

できる。

【0045】

ゲル化剤、特に水相中のゲル化剤の例として、SEPPIC社が販売しているSepigel(登録商標)305、Solabia社が販売しているFucogel(登録商標)1000PP、3VSA社が販売しているSynt halen(登録商標)K、BASFが販売しているLuviskol(登録商標)VA64P、Clariantが販売しているHostacerin(登録商標)AMPS、Guardianが販売しているLubragel(登録商標)MS、Degussaが販売しているSatiagel(登録商標)KSO、およびKelco社が販売しているKeltrol(登録商標)を言及することができる。

【0046】

一般的にさらなるゲル化剤は、組成物の0.05から15重量%、好ましくは0.5から10重量%を表す。

10

【0047】

本発明の化粧用組成物において添加剤として用いることができるシリコーンは、揮発性または不揮発性の、環状、直鎖、または分枝のシリコーンであり、場合により有機基で修飾されており、 25 で 5×10^{-6} から $2.5 \text{ m}^2/\text{s}$ 、好ましくは 1×10^{-5} から $1 \text{ m}^2/\text{s}$ の粘度を有する。

【0048】

本発明に従って用いることができるシリコーンは、組成物中で可溶性でも、または不溶性でもよく、特に、本発明の組成物中で不溶性であるポリオルガノシロキサンであってよい。これらは油、ロウ、樹脂、またはゴムの形態であってよい。

20

【0049】

オルガノポリシロキサンは、Walter Noll、「Chemistry and Technology of Silicones」(1968年)、Academic Pressにおいてより詳しく定義されている。これらは揮発性または不揮発性であることができる。

【0050】

これらが揮発性である場合、シリコーンは、より詳しくは、 60 と 260 の間の沸点を有するものから選択され、さらにより詳しくは以下から選択される：

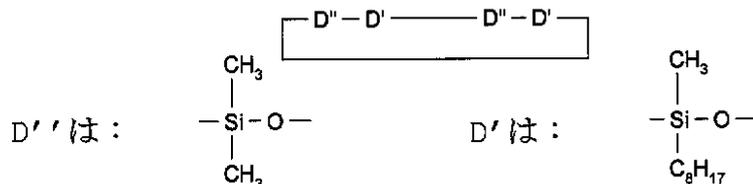
(i)ケイ素原子を3個から7個、好ましくは4個から5個含む環状シリコーン。これらは、例えば、特に、Union CarbideがVolatile Silicone(登録商標)7207の名称で、またはRhodiaがSilbione(登録商標)70045V2の名称で販売しているオクタメチルシクロテトラシロキサン、Union CarbideがVolatile Silicone(登録商標)7158の名称で、およびRhodiaがSilbione(登録商標)70045V5の名称で販売しているデカメチルシクロペンタシロキサン、ならびにこれらの混合物である。

30

ジメチルシロキサン/メチルアルキルシロキサンタイプの環状コポリマー、例えば、式：

【0051】

【化1】



40

【0052】

の、Union Carbide社が販売しているSilicone Volatile(登録商標)FZ 3109も言及することができる。

環状シリコーンの、シリコーンから誘導される有機化合物との混合物、例えば、オクタメチルシクロテトラシロキサンとテトラトリメチルシリルペンタエリスリトールとの混合物(50/50)、およびオクタメチルシクロテトラシロキサンとオキシ-1,1'-bis(2,2,2',2',3,3'-ヘキサトリメチルシリルオキシ)ネオペンタンとの混合物も言及することができる；

50

(ii)ケイ素原子2個から9個を含み、25℃で $5 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ 以下の粘度を有する直鎖揮発性シリコーン。一例は、特に、Toray Silicone社がSH200の名称で販売しているデカメチルテトラシロキサンである。このカテゴリーに属するシリコーンは、Cosmetics and Toilettries、91巻、76年1月、27~32頁、Todd & Byers、「Volatile Silicone Fluids for Cosmetics」において発表されている論文にも記載されている。

【0053】

不揮発性シリコーン、より詳しくはポリアルキルシロキサン、ポリアリールシロキサン、ポリアルキルアリールシロキサン、シリコーンゴムおよび樹脂、有機官能基で修飾されているポリオルガノシロキサン、ならびにこれらの混合物を用いることが好ましい。

【0054】

これらのシリコーンは、より詳しくは、ポリアルキルシロキサンから選択され、その中では、主に、トリメチルシリル末端基を含むポリジメチルシロキサンを言及することができる。シリコーンの粘度は、ASTM445基準補遺Cに従って25℃で測定される。

【0055】

これらのポリアルキルシロキサンの中で、非限定的に、以下の市販製品を言及することができる：

- Rhodiaが販売しているSilbione(登録商標)油の47および70 047シリーズ、またはMirasil(登録商標)油、例えば、油70 047 V500 000など、
- Rhodia社が販売しているMirasil(登録商標)シリーズの油、
- Dow Corning社からの200シリーズの油、例えば、粘度 $60000 \text{mm}^2/\text{s}$ のDC200、
- General ElectricからのViscasil(登録商標)油、およびGeneral ElectricからのSFシリーズ(SF96、SF18)のある種の油。

【0056】

ジメチコノール(CTFA)の名称で知られている、ジメチルシラノール末端基を含むポリメチルシロキサン、例えば、Rhodia社からの48シリーズの油も言及することができる。

【0057】

ポリアルキルシロキサンのこのカテゴリーにおいて、ポリ($C_1 \sim C_{20}$)アルキルシロキサンである、Goldschmidt社がAbil Wax(登録商標)9800および9801の名称で販売している製品も言及することができる。

【0058】

ポリアルキルシロキサンは、特に、25℃で 1×10^{-5} から $5 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{s}$ の粘度の、直鎖および/または分枝の、ポリジメチル/メチルフェニルシロキサン、およびポリジメチル/ジフェニルシロキサンから選択される。

【0059】

これらのポリアルキルアリールシロキサンの中で、例として、以下の名称で販売されている製品を言及することができる：

- RhodiaからのSilbione(登録商標)70 641シリーズの油、
- RhodiaからのRhodorsil(登録商標)70 633および763シリーズの油、
- Dow CorningからのDow Corning 556 Cosmetic Grade Fluid油、
- BayerからのPKシリーズのシリコーン、例えばPK20製品、
- BayerからのPNおよびPHシリーズのシリコーン、例えば、PN1000およびPH1000製品、
- General ElectricからのSFシリーズのある種の油、例えば、SF1023、SF1154、SF1250、およびSF1265。

【0060】

本発明に従って用いることができるシリコーンゴムは、特に、単独で、または溶媒中の混合物として用いられる、200000と1000000の間の高数平均分子量を有するポリオルガノシロキサンである。この溶媒は、揮発性シリコーン、ポリジメチルシロキサン(PDMS)油、ポリフェニルメチルシロキサン(PPMS)油、イソパラフィン、ポリイソブチレン、塩化メチレン、ペンタン、ドデカンおよびトリデカン、またはこれらの混合物から選択することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 1 】

より詳しくは以下の製品を言及することができる：

- ポリジメチルシロキサンゴム、
- ポリジメチルシロキサン/メチルビニルシロキサンゴム、
- ポリジメチルシロキサン/ジフェニルシロキサンゴム、
- ポリジメチルシロキサン/フェニルメチルシロキサンゴム、
- 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ゴム。

【 0 0 6 2 】

より詳しくは本発明に従って用いることができる製品は以下の混合物などである：

- 鎖の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、またはジメチコノール(CTFA)から、およびシクロメチコーン(CTFA)とも呼ばれている環状ポリジメチルシロキサンから形成される混合物、例えば、Dow Corning社が販売しているQ2 1401製品；
- ポリジメチルシロキサンゴムと環状シリコーンから形成されている混合物、例えば、General Electric社からのSF1214 Silicone Fluid製品；この製品は、数平均分子量500000を有し、デカメチルシクロペンタシロキサンに相当するSF1202 Silicone Fluid油中に溶解している、ジメチコーンに相当するSF30ゴムである；
- 異なる粘度の2つのPDMSの混合物、より詳しくは、PDMSゴムとPDMS油との混合物、例えば、General Electric社からのSF 1236製品。SF 1236製品は、粘度 $20\text{m}^2/\text{s}$ を有する上記で定義したSE 30ゴムの、粘度 $5 \times 10^{-6}\text{m}^2/\text{s}$ を有するSF 96油との混合物である。この製品はSE30ゴム15%およびSF96油85%を含むことが好ましい。

【 0 0 6 3 】

本発明に従って用いることができるオルガノポリシロキサン樹脂は、以下の単位を含む、架橋されているシロキサン系である：



[式中、Rは炭素原子1から16個を含む炭化水素ベースの基、またはフェニル基を表す]。

これらの製品の中で、特に好ましいものは、Rが $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 低級アルキル基、より詳しくはメチル、またはフェニル基を表すものである。

【 0 0 6 4 】

これらの樹脂の中で、ジメチル/トリメチルシロキサン構造のシリコーンである、Dow Corning593の名称で販売されている製品、またはGeneral Electric社がSilicone Fluid SS 4230およびSS 4267の名称で販売しているものを言及することができる。

【 0 0 6 5 】

特にShin-Etsu社がX22-4914、X21-5034、およびX21-5037の名称で販売しているトリメチルシロキシシリケート型樹脂も言及することができる。

【 0 0 6 6 】

本発明に従って用いることができる有機修飾されているシリコーンは、上記に定義した通りのシリコーンであり、その構造に、炭化水素ベースの基によって付着している1つまたは複数の有機官能基を含む。

【 0 0 6 7 】

有機修飾されているシリコーンの中で、以下を含むポリオルガノシロキサンを言及することができる：

- 場合により $\text{C}_6 \sim \text{C}_{24}$ アルキル基を含むポリエチレンオキシ基および/またはポリプロピレンオキシ基、例えば、Dow Corning社がDC1248の名称で販売しているジメチコーンコポリオールとして知られている製品、またはUnion Carbide社からのSilwet(登録商標)L722、L7500、L77、L711油、およびDow Corning社がQ2 5200の名称で販売している(C_{12})アルキルメチコーンコポリオール；
- 置換されている、または非置換のアミン基、例えば、Genesee社がGP4 Silicone FluidおよびGP7100の名称で販売している製品、またはDow Corning社がQ2 8220およびDow Corning 929もしくは939もしくはDow Corning 2-8299の名称で販売している製品、またはWackerがBelsil ADM LOG1の名称で販売している製品。置換されているアミン基は、特に $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$

アミノアルキル基である；

-チオール基、例えば、GenesseからGP72AおよびGP71の名称で販売されている製品；
-アルコキシ化されている基、例えば、SWS SiliconesがSilicone Copolymer F-755の名称で、Goldschmidt社がAbil Wax(登録商標)2428、2434、および2440の名称で販売している製品；

-ヒドロキシ化されている基、例えば、仏国特許出願公開第8516334号に記載されている、ヒドロキシアルキル官能基を含むポリオルガノシロキサン；

-アルコキシアルキル基、例えば、米国特許第4957732号に記載されているポリオルガノシロキサンなど；

-カルボキシル型の陰イオン基、例えば、Chisso Corporation社からの欧州特許第186507号に記載されている製品において、またはアルキルカルボキシル型の陰イオン基、例えば、Shin-Etsu社からのX-22-3701E製品に表されているもの；2-ヒドロキシアルキルスルホネート；2-ヒドロキシアルキルチオ硫酸塩、例えば、Goldschmidt社がAbil(登録商標)S201およびAbil(登録商標)S255の名称で販売している製品；

-ヒドロキシアクリルアミノ基、例えば、欧州特許出願公開第342834号に記載されているポリオルガノシロキサン。例えば、Dow Corning社からのQ2-8413製品を言及することができる。

【0068】

上記に記載したシリコーンは、単独で、または混合物として、0.01重量%と20重量%の間、好ましくは0.1重量%と5重量%の間の量において用いることができる。

【0069】

本発明の組成物は、非シリコーンの脂肪物質、例えば、鉱物性、植物性、動物性、および合成の油、ロウ、脂肪エステル、エトキシ化または非エトキシ化脂肪アルコール、および脂肪酸を含むことができる。

【0070】

本発明の組成物において用いることができる油として、言及することができる例には以下が含まれる：

-動物起源の炭化水素ベースの油、例えば、ペルヒドロスクアレン、

-植物起源の炭化水素ベースの油、例えば、炭素原子4個から10個を含む液体脂肪酸トリグリセリド、例えば、ヘプタン酸もしくはオクタン酸のトリグリセリド、または代替的に、例えば、ヒマワリ油、トウモロコシ油、ダイズ油、マロウ油、グレープシード油、ゴマ種子油、ヘーゼルナッツ油、アンズ油、マカダミア油、アララ(arara)油、ヒマシ油、アボカド油、カプリル酸/カプリン酸トリグリセリド、例えば、Stearineries Dubois社が販売しているもの、またはDynamit Nobel社がMiglyol(登録商標)810、812、および818の名称で販売しているもの、ホホバ油、およびシアバター油、

-鉱物または合成起源の、直鎖または分枝炭化水素、例えば、揮発性もしくは不揮発性液体パラフィン、およびその誘導体、ワセリン、ポリデセン、水素化ポリイソブテン、例えばParleam(登録商標)、イソパラフィン、例えば、イソヘキサデカンおよびイソデカン、

-部分的に炭化水素ベースのおよび/またはシリコーンベースのフッ素油、例えば、特開平2-295921号の文書に記載されているもの；やはり言及することができるフッ素油には、BNF L Fluorochemicals社がFlutec(登録商標)PC1およびFlutec(登録商標)PC3の名称で販売しているパーフルオロメチルシクロペンタンおよびパーフルオロ-1,3-ジメチルシクロヘキサン；パーフルオロ-1,2-ジメチルシクロブタン；パーフルオロアルカン、例えば、3M社がPF5050(登録商標)およびPF5060(登録商標)の名称で販売しているドデカフルオロペンタンおよびテトラデカフルオロヘキサン、またはAtochem社がForalkyl(登録商標)の名称で販売しているプロモパーフルオロオクチル；ノナフルオロメトキシブタンおよびノナフルオロエトキシイソブタン；パーフルオロモルホリン誘導体、例えば、3M社がPF5052(登録商標)の名称で販売している4-トリフルオロメチルパーフルオロモルホリンが挙げられる。

【0071】

(1つまたは複数の)ロウは、特に、カルナウバロウ、カンデリラロウ、エスパルト草ロ

10

20

30

40

50

ウ、パラフィンロウ、オゾケライト、植物性ロウ、例えば、オリーブロウ、コメロウ、水素化ホホバロウ、または花のアブソルートワックス、例えば、Bertin社(仏国)が販売しているクロフサスグリ(blackcurrant)の花のエッセンシャルワックス(essential wax)、動物性ロウ、例えば、ミツロウ、または修飾されているミツロウ(セラベリナ)から選択され、本発明に従って用いることができる他のロウまたはロウ様の出発材料は、特にSophim社がリファレンスM82の下に販売している製品などの海洋性ロウ、および一般的にポリエチレンロウまたはポリオレフィンロウである。

【0072】

飽和または不飽和脂肪酸は、より詳しくは、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、およびイソステアリン酸から選択される。

10

【0073】

脂肪エステルは、特にカルボン酸エステルであり、特に、モノ、ジ、トリ、またはテトラカルボン酸エステルである。

【0074】

カルボン酸エステルは、特に、飽和または不飽和の、直鎖または分枝の $C_1 \sim C_{26}$ 脂肪族の酸のエステルであり、飽和または不飽和の、直鎖または分枝の $C_1 \sim C_{26}$ 脂肪族アルコールのエステルであり、エステルの全炭素数は10以上である。

【0075】

モノエステルの中では、ベヘン酸ジヒドロアビエチル、ベヘン酸オクチルドデシル、ベヘン酸イソセチル、乳酸セチル、 $C_{12} \sim C_{15}$ 乳酸アルキル、乳酸イソステアリル、乳酸ラウリル、乳酸リノレイル、乳酸オレイル、オクタン酸(イソ)ステアリル、オクタン酸イソセチル、オクタン酸オクチル、オクタン酸セチル、オレイン酸デシル、イソステアリン酸イソセチル、ラウリン酸イソセチル、ステアリン酸イソセチル、オクタン酸イソデシル、オレイン酸イソデシル、イソノナン酸イソノニル、パルミチン酸イソステアリル、リシノール酸メチルアセチル、ステアリン酸ミリスチル、イソノナン酸オクチル、イソノナン酸2-エチルヘキシル、パルミチン酸オクチル、ペラルゴン酸オクチル、ステアリン酸オクチル、エルカ酸オクチルドデシル、エルカ酸オレイル、パルミチン酸エチルおよびイソプロピル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、パルミチン酸2-オクチルデシル、ミリスチン酸アルキル(例えば、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸ブチル、ミリスチン酸セチル、またはミリスチン酸2-オクチルドデシル)、ステアリン酸ヘキシル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸イソブチル、マレイン酸ジオクチル、ラウリン酸ヘキシル、ラウリン酸2-ヘキシルデシルを言及することができる。

20

30

【0076】

$C_4 \sim C_{22}$ ジカルボン酸またはトリカルボン酸と $C_1 \sim C_{22}$ アルコールとのエステル、およびモノ-、ジ-、またはトリカルボン酸と $C_2 \sim C_{26}$ ジ、トリ、テトラ、もしくはペンタヒドロキシアルコールとのエステルも用いることができる。

【0077】

以下のものを特に言及することができる:セバシン酸ジエチル、セバシン酸ジイソプロピル、アジピン酸ジイソプロピル、アジピン酸ジ-n-プロピル、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ジイソステアリル、マレイン酸ジオクチル、ウンデシレン酸グリセリル、ステアリン酸オクトデシルステアロイル、モノリシノール酸ペンタエリスリチル、テトライソノナン酸ペンタエリスリチル、テトラペラルゴン酸ペンタエリスリチル、テトライソステアリン酸ペンタエリスリチル、テトラオクタン酸ペンタエリスリチル、ジカプリル酸プロピレングリコール、ジカプリン酸プロピレングリコール、エルカ酸トリデシル、クエン酸トリイソプロピル、クエン酸トリイソステアリル、トリ乳酸グリセリル、トリオクタン酸グリセリル、クエン酸トリオクチルドデシル、クエン酸トリオレイル、ジオクタン酸プロピレングリコール、およびジヘプタン酸ネオペンチルグリコール。上記で言及したエステルは、式(1)のエステルと異なる。

40

【0078】

50

上記で言及したエステルの中で、パルミチン酸エチルおよびイソプロピル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、パルミチン酸2-オクチルデシル、ミリスチン酸アルキル(例えば、ミリスチン酸イソプロピル、ブチル、セチル、もしくは2-オクチルドデシル)、ステアリン酸ヘキシル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸イソブチル、リンゴ酸ジオクチル、ラウリン酸ヘキシル、ラウリン酸2-ヘキシルデシル、イソノナン酸イソノニル、またはオクタ酸セチルを用いることが好ましい。

【0079】

脂肪アルコールとして、炭素原子8から26個を含む、直鎖または分枝の、飽和または不飽和の脂肪アルコール、例えば、セチルアルコール、ステアリルアルコール、およびこれらの混合物(セチル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、またはリノレイルアルコールを言及することができる。

10

【0080】

脂肪物質は、一般的に、全組成物の、0.1から50重量%、好ましくは1から30重量%、より好ましくは2から20重量%を表す。

【0081】

先に指摘したように、組成物は、本発明のポリマー以外に1つまたは複数のさらなる固定化ポリマーを含むことができる。「固定化ポリマー」の表現は、本発明の意味の範囲内において、毛髪に形状を与え、または毛髪を所与の形状に保つのを可能にするあらゆるポリマーを意味すると理解される。

20

【0082】

当技術分野において用いられる、全ての陰イオン性、陽イオン性、両性、および非イオン性の固定化ポリマーおよびその混合物を、本出願による組成物において用いることができる。

【0083】

固定化ポリマーは、化粧品として許容される媒体中で可溶性であってもよく、またはこの同媒体中で不溶性でもよく、この場合は固体の分散またはポリマーの液体粒子(ラテックスもしくは擬似ラテックス)の形態で用いられる。

【0084】

一般的に用いられる陰イオン性の固定化ポリマーは、カルボン酸、スルホン酸、またはリン酸から誘導される基を含むポリマーであり、約500と5000000の間の数平均分子量を有する。

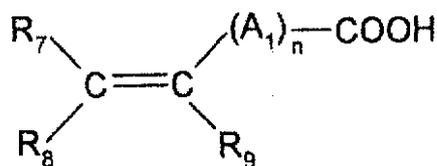
30

【0085】

カルボキシル基は、式：

【0086】

【化2】



(I)

40

【0087】

[式中、nは0から10の整数であり、A₁は、nが1を超える場合、酸素またはイオウなどのヘテロ原子によって、不飽和基の炭素原子に、または近接するメチレン基に場合により接続しているメチレン基を表し、R₇は、水素原子、またはフェニル基もしくはベンジル基を表し、

R₈は、水素原子、または低級アルキル基もしくはカルボキシル基を表し、R₉は、水素原子、低級アルキル基、または-CH₂-COOH、フェニル基もしくはベンジル基を表す]

50

に相当するものなど、不飽和カルボンモノ酸またはジ酸モノマーによって提供される。

【0088】

前述の式において、低級アルキル基が炭素原子1から4個を有する基、特にメチル基およびエチル基を表すことが好ましい。

【0089】

本発明による好ましいカルボキシル基を含む陰イオン性固定化ポリマーは、

A) アクリル酸もしくはメタクリル酸またはこれらの塩のホモポリマーまたはコポリマー、特にAllied Collid社がVersicol(登録商標)EもしくはKの名称で、BASFがUltrahold(登録商標)の名称で販売している製品、Hercules社がReten421、423、もしくは425の名称でそのナトリウム塩の形態で販売しているアクリル酸の、およびアクリルアミドのコポリマー、ポリヒドロキシカルボン酸のナトリウム塩。

10

B) 場合によりポリエチレングリコールなどのポリアルキレングリコール上にグラフトされており、場合により架橋されている、アクリル酸またはメタクリル酸の、モノエチレンモノマー(例えば、エチレン、スチレン、ビニルエステル、アクリル酸またはメタクリル酸エステル)とのコポリマー。このようなポリマーは、特に、仏国特許第1222944号および独国特許出願公開第2330956号に記載されており、このタイプのコポリマーは、特にルクセンブルク特許出願公開第75370号および第75371号に記載されており、またはAmerican Cyanamid社がQuadramerの名称で販売しているように、場合によりN-アルキル化されている、および/またはヒドロキシアルキル化されているアクリルアミド単位をその鎖中に含む。また、BASF社が販売しているUltrahold Strongなどのアクリル酸/アクリル酸エチル/N-tert-ブチルアクリルアミドターポリマーを言及することができる。また、アクリル酸およびC₁~C₄メタクリル酸アルキルのコポリマー、ならびにビニルピロリドン、アクリル酸、およびC₁~C₂₀アルキル、メタクリレート(例えば、ラウリルの、ISP社がAcrylidone(登録商標)LMの名称で販売している製品など)ターポリマー、ならびにメタクリル酸/アクリル酸エチル/アクリル酸tert-ブチルターポリマー(例えば、BASF社がLuvimer(登録商標)10OPの名称で販売している製品)を言及することができる。

20

Amerchol社がAmerhold(登録商標)DR25の名称で販売している、水性分散液のメタクリル酸/アクリル酸/アクリル酸エチル/メタクリル酸メチルコポリマーも言及することができる。

C) クロトン酸コポリマー、例えば、その鎖中に酢酸ビニルまたはプロピオン酸ビニル単位を含むもの、および場合により他のモノマー、例えばアリルエステルまたはメタリルエステル、少なくとも5個の炭素原子を含むものなど長い炭化水素鎖を有する直鎖または分枝の飽和カルボン酸のビニルエーテルまたはビニルエステル、これらのポリマーは、場合によりグラフトされ、または架橋され、あるいは代替的に別のビニル、アリル、または-もしくは-環状カルボン酸のメタリルエステルモノマーであることが可能である。このようなポリマーは、とりわけ、仏国特許第1222944号、第1580545号、第2265782号、第2265781号、第1564110号、および第2439798号に記載されている。このクラスに該当する市販製品は、National Starch社が販売しているResin28-29-30、26-13-14、および28-13-10である。

30

D) 以下から選択される、C₄~C₈モノ不飽和カルボン酸または無水物のコポリマー:

40

-(i) 1つまたは複数のマレイン酸、フマル酸、もしくはイタコン酸、または無水物、ならびに(ii) ビニルエステル、ビニルエーテル、ハロゲン化ビニル、フェニルビニル誘導体、アクリル酸およびそのエステルから選択される少なくとも1つのモノマーを含むコポリマーであって、これらのコポリマーの無水物官能基は場合によりモノエステル化またはモノアミド化されている。このようなポリマーは、特に、米国特許第2047398号、第2723248号、および第2102113号、ならびに英国特許第839805号に記載されている。市販製品は、特に、ISP社がGantrez(登録商標)ANまたはESの名称で販売しているものである;

-(i) 1つまたは複数の無水マレイン酸、シトラコン酸、またはイタコン酸単位、および(ii) その鎖に1つまたは複数のアクリルアミド、メタクリルアミド、-オレフィン、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステル、アクリル酸もしくはメタクリル酸、またはビニルピ

50

ロリドン基を場合により含むアリルまたはメタリルエステルから選択される1つまたは複数のモノマーを含むコポリマーであって、これらのコポリマーの無水官能基は、場合により、モノエステル化またはモノアミド化されている。

これらのポリマーは、例えば、本出願人による仏国特許第2350384号および第2357241号に記載されている。

E)カルボキシル基を含むポリアクリルアミド。

F)スルホン酸基を含むホモポリマーおよびコポリマー、例えば、本発明の分枝状スルホポリエステルとは異なる、ビニルスルホン、スチレンスルホン、ナフタレンスルホン、またはアクリルアミドアルキルスルホン単位を含むポリマー。

【0090】

10

これらのポリマーは、特に以下から選択することができる：

-約1000と100000の間の分子量を有するポリビニルスルホン酸塩、さらにはアクリル酸またはメタクリル酸およびこれらのエステルなど、不飽和のコモノマーとのコポリマー、さらにはアクリルアミドまたはその誘導体、ビニルエーテル、およびビニルピロリドン；

-ナトリウム塩などの、ポリスチレンスルホン酸塩、例えば、National StarchがFlexan(登録商標)500およびFlexan(登録商標)130などの名称で販売しているもの。これらの化合物は仏国特許第2198719号に記載されている；

-ポリアクリルアミドスルホン酸塩、例えば、米国特許第4128631号において言及されているもの、より詳しくは、HenkelがCosmedia Polymer HSP 1180の名称で販売しているポリアクリルアミドエチルプロパンスルホン酸。

20

【0091】

本発明に従って用いることができる別の陰イオン性固定化ポリマーとして、Noveon社がFixate G-100の名称で販売している、分枝ブロック陰イオン性ポリマーを言及することができる。

【0092】

本発明によると、陰イオン性固定化ポリマーは、アクリル酸の、またはアクリル酸エステルのコポリマー、例えば、特に、BASF社がUltrahold(登録商標)Strongの名称で販売している、アクリル酸/アクリル酸エチル/N-tert-ブチルアクリルアミドターポリマー；クロトン酸から誘導されるコポリマー、例えば、特に、National Starch社がResin28-29-30の名称で販売している、酢酸ビニル/安息香酸tert-ブチルビニル/クロトン酸ターポリマー
 およびクロトン酸/酢酸ビニル/ネオドデカン酸ビニルターポリマー；マレイン酸、フマル酸、もしくはイタコン酸、またはビニルエステル、ビニルエーテル、ハロゲン化ビニル、フェニルビニル誘導体、およびアクリル酸との無水物、ならびにこれらのエステルから誘導されるポリマー、例えば、ISP社がGantrez(登録商標)の名称で販売しているメチルビニルエーテル/モノエステル化無水マレイン酸コポリマー；Rohm Pharma社がEudragit(登録商標)Lの名称で販売している、メタクリル酸の、およびメタクリル酸メチルのコポリマー；BASF社がLuvimer(登録商標)MAEXまたはMAEの名称で販売しているメタクリル酸の、およびアクリル酸エチルのコポリマー；BASF社がLuviset CA 66の名称で販売している酢酸ビニル/クロトン酸コポリマー；BASF社がAristoflex(登録商標)Aの名称で販売しているポリエチレングリコールとグラフトされている酢酸ビニル/クロトン酸コポリマー；ならびにNoveon社がFixate G-100の名称で販売しているポリマーから選択されることが好ましい。

30

40

【0093】

上記で言及した陰イオン性固定化ポリマーの中で、ISP社がGantrez(登録商標)ES 425の名称で販売しているモノエステル化メチルビニルエーテル/無水マレイン酸コポリマー、BASF社がUltrahold(登録商標)Strongの名称で販売しているアクリル酸/アクリル酸エチル/N-tert-ブチルアクリルアミドターポリマー、Rohm Pharma社がEudragit(登録商標)Lの名称で販売しているメタクリル酸の、およびメチルメタクリレートのコポリマー、National Starch社がResin28-29-30の名称で販売している酢酸ビニル/安息香酸tert-ブチルビニル/クロトン酸ターポリマー、およびクロトン酸/酢酸ビニル/ビニルネオドデカノエートターポリマー、BASFがLuvimer(登録商標)MAEXまたはMAEの名称で販売しているメタクリル酸

50

の、およびエチルアクリレートのコポリマー、ISP社がAcrylidone(登録商標)LMの名称で販売しているビニルピロリドン/アクリル酸/ラウリルメタクリレートターポリマー、ならびにNoveon社がFixate G-100の名称で販売しているポリマーを、本発明の状況内で用いるのがより特に好ましい。

【0094】

本発明に従って用いることができる陽イオン性フィルム形成性固定化ポリマーは、ポリマー鎖の部分形成し、またはそれに直接付着している1級、2級、3級、および/または4級アミン基を含み、500と約5000000の間、好ましくは1000と3000000の間の分子量を有するポリマーから選択されることが好ましい。

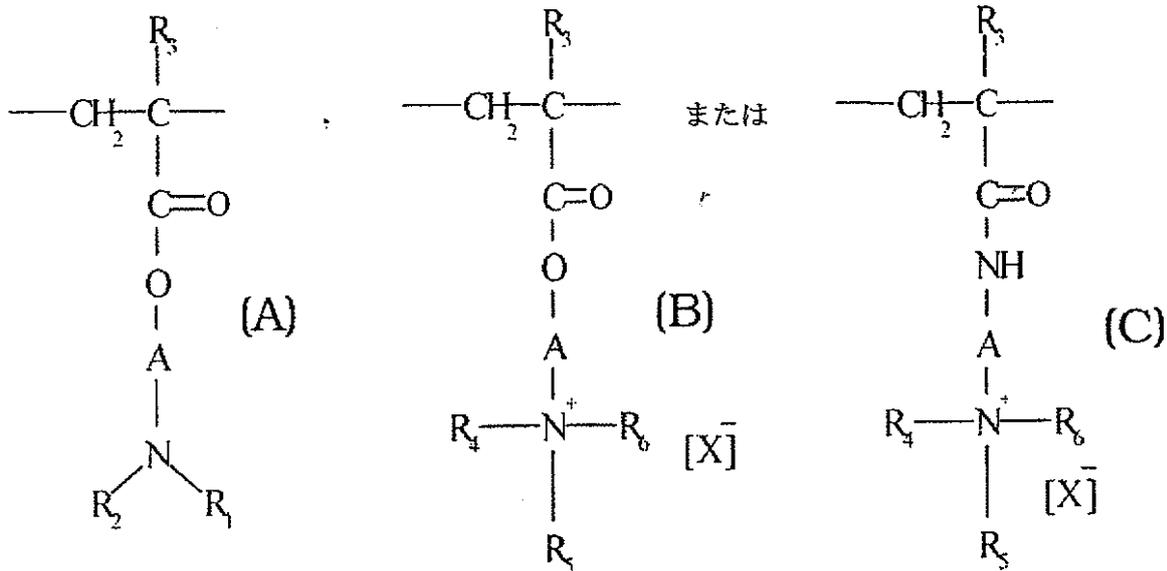
【0095】

これらのポリマーの中で、より詳しくは、以下の陽イオン性ポリマーを言及することができる：

(1)アクリル酸またはメタクリル酸エステルまたはアミドに由来し、以下の式：

【0096】

【化3】



【0097】

[式中、

R₃は、水素原子またはCH₃基を表し、

Aは、炭素原子1から6個を含む直鎖または分枝のアルキル基、または炭素原子1から4個を含むヒドロキシアルキル基であり、

R₄、R₅、およびR₆は、同一でも、または異なってもよく、炭素原子1から18個を有するアルキル基、またはベンジル基を表し、

R₁およびR₂は、同一でも、または異なってもよく、各々水素原子、または炭素原子1から6個を有するアルキル基を表し、

Xは、メトサルフェート陰イオン、または塩素もしくは臭素などのハロゲン化物を表す]の単位を少なくとも1つ含む、ホモポリマーまたはコポリマー。

ファミリー(1)のコポリマーは、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、窒素上を低級(C₁ - C₄)アルキル基で置換したアクリルアミドおよびメタクリルアミド、アクリル酸もしくはメタクリル酸またはそれらのエステルから誘導される基、ビニルピロリドンまたはビニルカプロラクタムなどのビニルラクタム、ならびにビニルエステルのファミリーから選択することができるモノマーから誘導される1つまたは複数の単位も含む。

したがって、ファミリー(1)のこれらのコポリマーの中で、以下を言及することができ

る；

-アクリルアミドの、および硫酸ジメチルまたはハロゲン化ジメチルで4級化されているジメチルアミノエチルメタクリレートのコポリマー、例えば、Hercules社がHercofloc(登録商標)の名称で販売している製品；

-アクリルアミドの、およびメタクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドのコポリマー、例えば、欧州特許出願公開第080976号に記載され、Ciba Geigy社がBina Quat P 100の名称で販売しているもの；

-アクリルアミドの、およびメタクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムメトサルフェートのコポリマー、例えば、Hercules社がRetanの名称で販売している製品；

-4級化されている、または非4級化のビニルピロリドン/ジアルキルアミノアルキルアクリレートまたはメタクリレートコポリマー、例えば、ISP社が「Gafquat(登録商標)」の名称で販売している製品、例えば、「Gafquat(登録商標)734」もしくは「Gafquat(登録商標)755」、「または代替的に「Copolymer(登録商標)845、958、および937」として知られている製品。これらのポリマーは、仏国特許第2077143号および第2393573号に詳しく記載されている；

-ビニルピロリドン単位を含む脂肪鎖ポリマー、例えば、ISP社がStyleze W20およびStyleze W10の名称で販売している製品；

-ジメチルアミノエチルメタクリレート/ビニルカプロラクタム/ビニルピロリドンターポリマー、例えばISP社がGaffix VC 713の名称で販売している製品；

-4級化されているビニルピロリドン/ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドコポリマー、例えば、ISP社が「Gafquat(登録商標)HS 100」の名称で販売している製品、ならびに-Allied ColloidsがSalcare SC95またはSC96の名称で販売している、ジアルキルアミノアルキルメタクリレートの4級化ホモポリマー。

(2)4級アンモニウムを含むことが好ましい、非セルロース性の陽イオン性多糖、例えば、米国特許第3589578号および第4031307号に記載されているものなど、トリアルキルアンモニウム陽イオン性基を含むグアーゴムなど。このような製品は、特に、Meyhall社がJaguar C13 S、Jaguar C15、およびJaguar C17の商品名で販売している。

(3)ビニルピロリドンの、およびビニルイミダゾールの、4級コポリマー。

(4)キトサンまたはその塩；用いることができる塩は、特に、キトサン酢酸塩、乳酸塩、グルタミン酸塩、グルコン酸塩、またはピロリドンカルボン酸塩である。

これらの化合物の中で、Aber Technologies社がKytan Brut Standardの名称で販売している脱アセチル化度90.5重量%を有するキトサン、およびAmerchol社がKytamer(登録商標)PCの名称で販売しているキトサンピロリドンカルボキシレートを言及することができる。

(5)セルロースの、または4級アンモニウムを含む水溶性モノマーとグラフトされているセルロース誘導体のコポリマーなどの、特に米国特許第4131576号に開示されている、陽イオン性セルロース誘導体、例えば、ヒドロキシアルキルセルロース、例えば、特にメタクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウム、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム、またはジメチルジアルルアンモニウム塩とグラフトされているヒドロキシメチル-、ヒドロキシエチル-、またはヒドロキシプロピルセルロース。

【0098】

この定義に対応して販売されている製品は、より詳しくは、National Starch社が「Celquat L 200」および「Celquat H 100」の名称で販売している製品である。

【0099】

本発明に従って用いることができる両性固定化ポリマーは、ポリマー鎖中に無作為に分布している単位BおよびCを含むポリマーから選択することができ、Bは少なくとも1つの塩基性窒素原子を含むモノマーから誘導される単位を表し、Cは1つまたは複数のカルボキシル基またはスルホン酸基を含む酸モノマーから誘導される単位を表し、または代替的にBおよびCは、カルボキシベタインまたはスルホベタイン双性イオン性モノマーから誘導される基を表すことができる。

【0100】

BおよびCは、1級、2級、3級、または4級アミン基を含む陽イオン性ポリマー鎖を意味することもでき、少なくとも1つのアミン基は、炭化水素基によって接続しているカルボキシル基またはスルホン酸基を有し、または代替的にBおよびCは、カルボキシル基の1つが1つまたは複数の1級または2級アミン基を含むポリアミンと反応するようになされている、-ジカルボン酸エチレン単位を含むポリマーの鎖の部分形成する。

【0101】

より特に好ましい、上記に示した定義に相当する両性の固定化ポリマーは、以下のポリマーから選択される：

(1) 酢酸ビニル単位および塩基性ビニル単位を有するコポリマー、例えば、カルボキシル基を有するビニル化合物から誘導されるモノマーの共重合に起因するもの(例えば、より詳しくは、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、 α -クロロアクリル酸)、ならびに少なくとも1つの塩基性原子を含む置換されているビニル化合物から誘導される塩基性モノマー(例えば、より詳しくは、ジアルキルアミノアルキルメタクリレートおよびアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリルアミドおよび-アクリルアミド)。このような化合物は、米国特許第3836537号に記載されている。

(2)a) 窒素原子上がアルキル基で置換されているアクリルアミドおよびメタクリルアミドから選択される少なくとも1つのモノマーと、

b) 1つまたは複数の反応性カルボキシル基を含む少なくとも1つの酸性コモノマー、ならびに

c) 少なくとも1つの塩基性コモノマー、例えば、アクリル酸およびメタクリル酸の1級、2級、3級、および4級アミン置換基を含むエステル、ならびにジメチルアミノエチルメタクリレートのジメチルまたはジエチル硫酸との4級化の生成物から誘導される単位を含むポリマー。

本発明によれば、より特に好まれる、N-置換されているアクリルアミドまたはメタクリルアミドは、アルキル基が2から12個の炭素原子を含む化合物、より詳しくは、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、および対応するメタクリルアミドである。

酸性コモノマーは、より詳しくは、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、およびフマル酸、ならびに、炭素原子を1から4個有する、マレイン酸もしくはフマル酸または無水物のアルキルモノエステルから選択される。

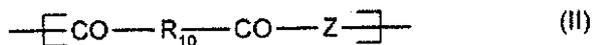
好ましい塩基性コモノマーは、アミノエチル、ブチルアミノエチル、N,N'-ジメチルアミノエチル、およびN-tert-ブチルアミノエチルメタクリレートである。

そのCTFA(第4版、1991年)名がオクチルアクリルアミド/アクリレート/ブチルアミノエチルメタクリレートコポリマーであるコポリマー、例えば、National Starch社がAmphomer(登録商標)またはLovocryl(登録商標)47の名称で販売している製品が特に用いられる。

(3)一般式：

【0102】

【化4】



【0103】

[式中、 R_{10} は、飽和ジカルボン酸、エチレン二重結合を含む脂肪族モノ-もしくはジカルボン脂肪酸、炭素原子1から6個を有する、これらの酸の低級アルカノールのエステルから誘導される2価の基、または前記酸のあらゆる1つを、ビス(1級)、もしくはビス(2級)アミンに加えることから誘導される基を表し、Zは、ビス(1級)、モノ-またはビス(2級)ポリアルキレン-ポリアミンから誘導される基を表し、好ましくは

a) 60から100モル%の比率で、基：

【0104】

10

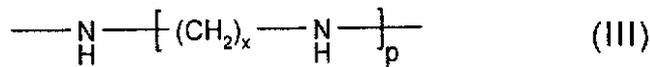
20

30

40

50

【化5】



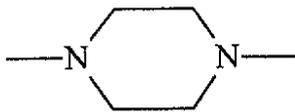
【0105】

[式中、 $x=2$ 、および $p=2$ もしくは 3 であり、または代替的に $x=3$ および $p=2$ であり、この基はジエチレントリアミンに、トリエチレンテトラアミンに、またはジプロピレントリアミンから誘導される]

b)0から40モル%の比率の、 $x=2$ および $p=1$ であり、エチレンジアミンから誘導される上記の基(X)、またはピペラジンから誘導される基:

【0106】

【化6】



【0107】

c)0から20モル%の比率の、ヘキサメチレンジアミンから誘導される $\text{-NH-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH-}$ 基を表し、

これらのポリアミノアミドは、ポリアミノアミドのアミノ基1個あたり0.025から0.35モルの架橋剤を用いてエピハロヒドリン、ジエポキシド、ジアンヒドリド、およびbis-不飽和誘導體から選択される2官能性の架橋剤の付加反応によって架橋されており、アクリル酸、クロロ酢酸、もしくはアルカンスルトン、またはこれらの塩の作用によってアシル化されている]

のポリアミノアミドから部分的または完全に誘導される、架橋されており、アシル化されているポリアミノアミド。

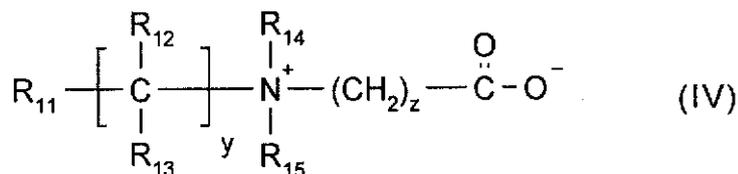
飽和カルボン酸は、炭素原子6から10個を有する酸、例えば、アジピン酸、2,2,4-トリメチルアジピン酸、および2,4,4-トリメチルアジピン酸、テレフタル酸、エチレン2重結合を含む酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、およびイタコン酸から選択されることが好ましい。

アシル化に用いられるアルカンスルトンはプロパンスルトンまたはブタンスルトンであることが好ましく、アシル化剤の塩はナトリウム塩またはカリウム塩であることが好ましい。

(4)式:

【0108】

【化7】



【0109】

[式中、 R_{11} は、重合可能な不飽和基、例えば、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、またはメタクリルアミド基を表し、 y および z は、1から3の整数を表し、 R_{12} および R_{13} は、水素原子、メチル、エチル、またはプロピル基を表し、 R_{14} および R_{15} は、水素原子、または R_{14} および R_{15} における炭素原子の合計が10を超えないようなアルキル基を表す]

10

20

30

40

50

の双性イオン単位を含むポリマー。

このような単位を含むポリマーは、非双性イオン性モノマーから誘導される単位、例えば、ジメチル-もしくはジエチルアミノエチルアクリレートもしくはメタクリレート、またはアルキルアクリレートもしくはメタクリレート、アクリルアミドもしくはメタクリルアミド、または酢酸ビニルも含むことができる。

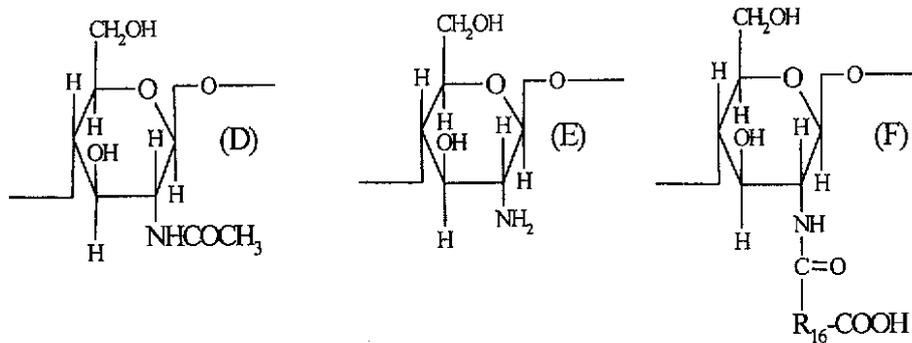
例として、メチルメタクリレート/メチルジメチルカルボキシメチルアンモニオエチルメタクリレート(methyl dimethylcarboxymethylammonioethyl methacrylate)のコポリマー、例えば、Sandoz社がDiaformer Z301の名称で販売している製品を言及することができる。

(5) 以下の式:

10

【0110】

【化8】



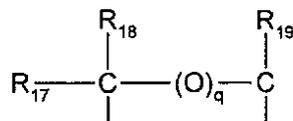
20

【0111】

に相当するモノマー単位を含む、キトサンから誘導されるポリマーであって、単位(D)は、0と30%の間の比率で存在し、単位(E)は5%と50%の間の比率で、単位(F)は30%と90%の間の比率で存在し、この単位(F)において R_{16} は式:

【0112】

【化9】



30

【0113】

[式中、 $q=0$ である場合、 R_{17} 、 R_{18} 、および R_{19} は同一でも、または異なってもよく、各々、水素原子、メチル、ヒドロキシル、アセトキシ、もしくはアミノ残基、場合により1つまたは複数の窒素原子によって割り込まれている、および/または場合により1つもしくは複数のアミン、ヒドロキシル、カルボキシル、アルキルチオ、もしくはスルホン酸基で置換されているモノアルキルアミン残基もしくはジアルキルアミン残基、アルキル基がアミノ残基を有するアルキルチオ残基を表し、この場合 R_{17} 、 R_{18} 、および R_{19} 基の少なくとも1つは水素原子であり、

40

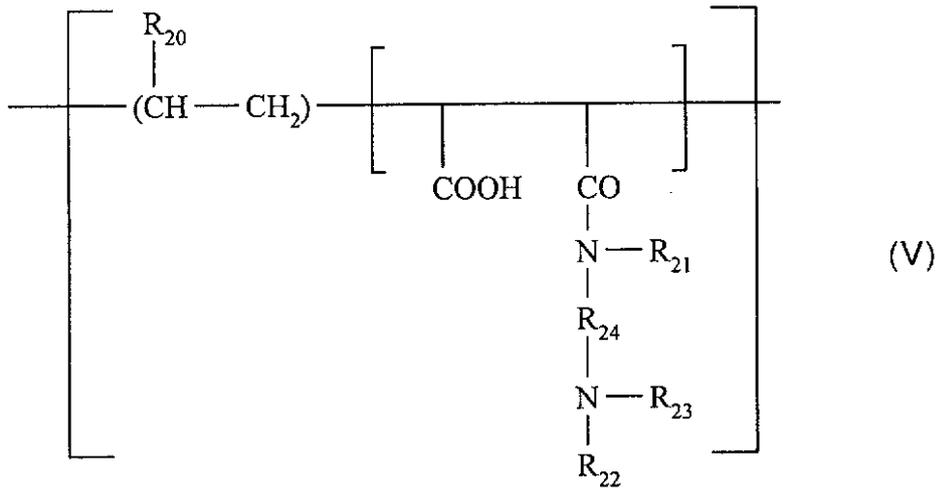
あるいは、 $q=1$ である場合、 R_{17} 、 R_{18} 、および R_{19} は各々水素原子、およびこれらの化合物が塩基または酸と形成する塩を表す]

の基を表すことが理解される。

(6) 例えば、仏国特許第1400366号に記載されている、一般式(V):

【0114】

【化10】



10

【0115】

[式中、 R_{20} は、水素原子、 CH_3O 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ 、またはフェニル基を表し、 R_{21} は、水素原子、またはメチルもしくはエチルなどの低級アルキル基を表し、 R_{22} は、水素原子、またはメチルもしくはエチルなどの $\text{C}_1 \sim 6$ 低級アルキル基を表し、 R_{23} は、 $\text{C}_1 \sim 6$ 低級アルキル基、例えば、メチルもしくはエチルもしくは式 $-\text{R}_{24}-\text{N}(\text{R}_{22})_2$ に相当する基を表し、 R_{24} は $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、または $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 基を表し、 R_{22} は上記に記載した意味を有する]

20

に対応する単位を有するポリマー。

(7)キトサンのN-カルボキシアルキル化から誘導されるポリマー、例えば、N-カルボキシメチルキトサン、またはJan Dekker社が「Evalsan」の名称で販売しているN-カルボキシブチルキトサン。

(8)以下から選択される-D-X-D-Xタイプの両性ポリマー：

a)クロロ酢酸またはクロロ酢酸ナトリウムの、少なくとも1単位の式：

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

30

[式中、Dは、基：

【0116】

【化11】



【0117】

を表し、

Xは、記号EまたはE'を表し、EまたはE'は、同一でもまたは異なっていてもよく、主鎖中に炭素原子を最高7個含む直鎖または分枝の鎖を有するアルキレン基である2価の基を表し、非置換でも、ヒドロキシル基で置換されていてもよく、酸素、窒素、およびイオウ原子の他に1から3個の芳香環および/または複素環を含むことができ、酸素、窒素、およびイオウ原子は、エーテル、チオエーテル、スルホキシド、スルホン、スルホニウム、アルキルアミンもしくはアルケニルアミン基、ヒドロキシル、ベンジルアミン、アミノオキシド、4級アンモニウム、アミド、イミド、アルコール、エステル、および/またはウレタン基の形態で存在する]

40

を含む化合物に対する作用によって得られるポリマー；

b)式：

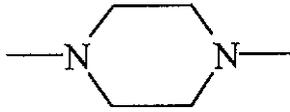
-D-X-D-X- (VI')

50

[式中、Dは、基

【0118】

【化12】



【0119】

を表し、

Xは、記号EまたはE'を、少なくとも1回はE'を表し、Eは、上記に示した意味を有し、E'は、主鎖中に炭素原子を最高7個有する直鎖または分枝鎖を有するアルキレン基である2価の基であり、非置換、または1つもしくは複数のヒドロキシル基で置換されており、1つまたは複数の窒素原子を含んでおり、窒素原子は、場合により酸素原子によって割り込まれているアルキル鎖で置換されており、必ず、1つもしくは複数のカルボキシル官能基、または1つもしくは複数のヒドロキシル官能基を含んでおり、クロロ酢酸もしくはクロロ酢酸ナトリウムとの反応によってベタイン化されている]

のポリマー。

(9)N,N-ジアルキルアミノアルキルアミン、例えば、N,N-ジメチルアミノプロピルアミンとの半アミド化によって、またはN,N-ジアルキルアミノアルカノールとの半エステル化によって部分的に修飾されている、(C₁~C₅)アルキルビニルエーテル/無水マレイン酸コポリマー。これらのコポリマーは、ビニルカプロラクタムなどの他のビニルコポリマーも含むことができる。

【0120】

上記で述べた両性固定化ポリマーの中で、本発明により最も特に好ましいものは、ファミリー(3)のもの、例えば、そのCTFA名がオクチルアクリルアミド/アクリレート/ブチルアミノエチルメタクリレートコポリマーであるコポリマー、例えば、National Starch社がAmphomer(登録商標)、Amphomer(登録商標)LV 71、またはLovocryl(登録商標)47の名称で販売している製品、およびファミリー(4)のもの、例えば、メチルメタクリレート/メチルジメチルカルボキシメチルアンモニオエチルメタクリレートのコポリマー、例えば、Sandoz社がDiaformer Z301の名称で販売しているものである。

【0121】

本発明に従って用いることができる非イオン性固定化ポリマーは、例えば、以下から選択される：

-ポリアルキルオキサゾリン；

-酢酸ビニルホモポリマー；

-酢酸ビニルコポリマー、例えば、酢酸ビニルの、およびアクリル酸エステルのコポリマー、酢酸ビニルの、およびエチレンのコポリマー、または酢酸ビニルの、およびマレイン酸エステルの(例えばジブチルマレエートの)コポリマー；

-アクリル酸エステルのホモポリマーおよびコポリマー、例えば、アクリル酸アルキルの、およびメタクリル酸アルキルのコポリマー、例えば、Rohm & Haas社がPrimal(登録商標)AC-261 KおよびEudragit(登録商標)NE 30Dの名称で、BASF社が8845の名称で、またはHoechst社がAppretan(登録商標)N9212の名称で販売している製品；

-アクリロニトリルの、ならびに例えば、ブタジエンおよびアルキル(メタ)アクリレートから選択される非イオン性モノマーのコポリマー；Rohm & Haas社がCJ 0601 Bの名称で販売している製品を言及することができる；

-スチレンホモポリマー；

-スチレンコポリマー、例えば、スチレンの、およびアルキル(メタ)アクリレートのコポリマー、例えば、Hoechst社が販売している製品Mowilith(登録商標)LDM 6911、Mowilith(登録商標)DM 611、およびMowilith(登録商標)LDM 6070、ならびにRhône-Poulenc社が販売している製品Rhodopas(登録商標)SD 215およびRhodopas(登録商標)DS 910；スチレンの、

10

20

30

40

50

アルキルメタクリレートの、およびアルキルアクリレートのコポリマー；スチレンの、およびブタジエンのコポリマー；またはスチレンの、ブタジエンの、およびビニルピリジンのコポリマー；

-ポリアミド；

-ビニルラクタムホモポリマー、例えば、ビニルピロリドンホモポリマー、および、例えば、BASF社がLuviskol(登録商標)Plusの名称で販売しているポリビニルカプロラクタム、ならびに

-ビニルラクタムコポリマー、例えば、BASF社がLuvitec(登録商標)VPC 55K65Wの商品名で販売しているポリ(ビニル)ロリドン/ビニルラクタム)コポリマー、ポリ(ビニルピロリドン/酢酸ビニル)コポリマー、例えば、ISP社がPVPVA(登録商標)S630Lの名称で販売しているもの、BASF社がLuviskol(登録商標)VA73、VA64、VA55、VA37、およびVA28の名称で販売しているもの、ならびにポリ(ビニルピロリドン/酢酸ビニル/プロピオン酸ビニル)ターポリマー、例えば、BASF社がLuviskol(登録商標)VAP 343の名称で販売している製品。

【0122】

上記で言及した非イオン性ポリマーのアルキル基が、炭素原子1から6個を含むことが好ましい。

【0123】

本発明によれば、ポリシロキサン部分、および非シリコン有機鎖からなる部分を含む、グラフト化シリコン型の固定化ポリマーを用いることも可能であり、2つの部分の1つはポリマーの主鎖を構成し、他方は前記主鎖上にグラフトされている。

【0124】

これらのポリマーは、例えば、欧州特許出願公開第0412704号、欧州特許出願公開第0412707号、欧州特許出願公開第0640105号および国際公開第95/00578号、欧州特許出願公開第0582152号および国際公開第93/23009号、ならびに米国特許第4693935号、米国特許第4728571号および米国特許第4972037号に記載されている。

【0125】

これらのポリマーは、両性、陰イオン性、または非イオン性であってよく、陰イオン性または非イオン性であることが好ましい。

【0126】

このようなポリマーは、例えば、以下から形成されるモノマー混合物からのフリーラジカル重合によって得ることができるコポリマーである：

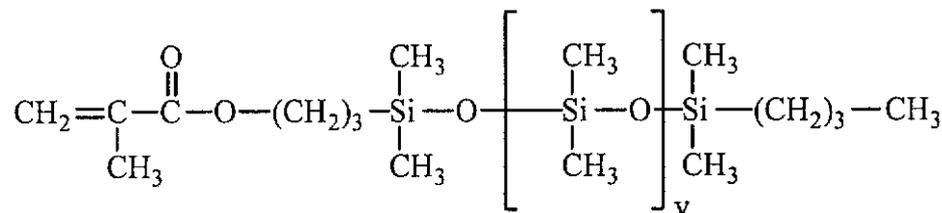
a)50から90重量%のtert-ブチルアクリレート、

b)0から40重量%のアクリル酸、

c)5から40重量%の式：

【0127】

【化13】



【0128】

[式中、vは、5から700の範囲の数であり、重量パーセント値はモノマーの全重量に対して計算されている]

のシリコンマクロマー。

【0129】

グラフト化シリコンポリマーの他の例は、特に、チオプロピレン型の接続鎖によって、その上にポリ(メタ)アクリル酸型の、およびポリアルキル(メタ)アクリル酸型の混合ポ

10

20

30

40

50

リマー単位がグラフトされているポリジメチルシロキサン(PDMS)、ならびにチオプロピレン型の接続鎖によって、その上にポリイソブチル(メタ)アクリレート型のポリマー単位がグラフトされているポリジメチルシロキサン(PDMS)である。

【0130】

言及することができる別の型のシリコーン固定化ポリマーは、BASF社が販売している製品Luviflex(登録商標)Silkである。

【0131】

官能基化されている、または非官能基化の、シリコーンまたは非シリコーンの、陽イオン性、非イオン性、陰イオン性、または両性のポリウレタン、またはその混合物を、やはり固定化ポリマーとして用いることができる。

【0132】

本発明が特に意図するポリウレタンは、本出願人が所有者である、欧州特許出願公開第0751162号、欧州特許出願公開第0637600号、欧州特許出願公開第0648485号および仏国特許出願公開第2743297号、ならびにBASF社からの欧州特許出願公開第0656021号および国際公開第94/03510号、ならびにNational Starch社からの欧州特許出願公開第0619111号に開示されているものである。

【0133】

本発明に特に適するポリウレタンとして、BASF社がLuviset Pur(登録商標)およびLuviset(登録商標)Si Purの名称で販売している製品を言及することができる。

【0134】

本発明による組成物において用いられるさらなる(1つまたは複数の)固定化ポリマーの濃度は、組成物の全重量に対して、0.1重量%と20重量%の間、好ましくは0.5重量%と10重量%の間である。

【0135】

当業者であれば、本発明の組成物の特性を妨げずに添加剤を加える方法を知っているはずである。

【0136】

好ましくは、組成物はゲルの形態である。好ましくは、組成物の粘度は、25 の温度および $1s^{-1}$ のせん断速度で500cpsを超える。

【0137】

本発明による組成物をエアロゾル装置中に包装する場合、これは少なくとも1つの噴射剤を含んでおり、噴射剤は、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、ハロゲン化炭化水素、およびこれらの混合物から選択することができる。噴射剤として、二酸化炭素、亜酸化窒素、ジメチルエーテル(DME)、窒素、または圧縮空気を用いることも可能である。噴射剤の混合物も用いることができる。ジメチルエーテルを用いることが好ましい。

【0138】

有利には、噴射剤は、エアロゾル装置において組成物の全重量に対して、5と90重量%の間の濃度で、より詳しくは10と60重量%の間の濃度で存在する。

【0139】

本発明による組成物は、特に、毛髪上のリーブインの適用として用いることができる。

【0140】

本発明の別の主題は、本発明による化粧用組成物の適用を含む、毛髪を成形するための方法である。特に、本発明は、本発明による組成物を毛髪に適用するステップと、場合により毛髪をすすぐステップと、次いで毛髪を成形および乾燥するステップとを含むスタイリング方法に関する。

【0141】

以下の実施例は、本発明の範囲を制限せずに本発明を説明するものである。

【実施例】

【0142】

10

20

30

40

50

(実施例1)

以下の組成物を生成した。

濃度は、組成物100gあたりの有効材料のグラムとして表す。

AMパーセント値として

【0143】

【表1】

INCI名	A	B	C
分枝状スルホポリエステル(1)	3.8	2.85	4.2
ポリアクリレート-3(2)	-	0.22	-
アモジメチコーン(および) 塩化セトリモニウム(および) トリデセス-10(3)	0.28	-	0.44
アモジメチコーン(および) トリデセス-6(および) 塩化セトリモニウム(4)	-	0.24	-
プロピレングリコール グリセロール	-	0.38	-
ラウレス-4(5)	0.76	0.35	-
ステアレス-2(6)	-	-	0.42
PEG-40 水素化ヒマシ油(7)	0.47	0.9	1.25
塩化セトリモニウム(8)	-	0.05	0.1
ココミドプロピルベタイン(および) グリセリルラウレート(9)	0.2	-	-
トリエタノールアミン	-	0.05	-
保存剤	0.165 qs	0.67 qs	0.45 qs
香料	0.2850	0.38	0.28
変性アルコール	-	-	4.75
イソブタン(および)ブタン(および) プロパン(10)	5	5	5
水	100gにするの に十分量	100gにするの に十分量	100gにするの に十分量

(1) Eastman AQ 1350

(2) Viscophobe DB1000 (Dow Chemical)

(3) Belsil ADM 6057E (Wacker)

(4) Dow Corning 2-8299 陽イオン性エマルジョン(Dow Corning)

(5) Brij 30 (Croda)

(6) Brij 72 (Croda)

(7) Cremophor CO 40 (BASF)

(8) Dehyquart A OR (Cognis)

(9) Tegobetaine HS (Evonik Goldschmidt)

(10) propel 45 (Repsol)

【0144】

組成物を、適切なエアロゾル容器中に包装する。

これらの組成物は、毛髪にわたって容易に分布し、良好な形状保持で前記毛髪を固定する。

【0145】

(比較実施例2)

【0146】

10

20

30

40

50

【表 2】

	D(発明品)	E(発明品ではない)
分枝状スルホポリエステル (1)	2.85	2.85
ポリアクリレート-3(2)	0.22	0.22
ラウレス-4(5)	0.76	-
デシルグルコシド(11)	-	0.76
トリエタノールアミン	0.047	0.047
イソブタン(および) ブタン(および) プロパン(10)	5	5
水	100にするのに十分量	100にするのに十分量

(11)

Oramix CG 110 (Seppic)

10

【0147】

組成物を毛髪上にスプレーする。

ムースDは、速やかに、かつ静かに広がるが、ムースEは排出時騒々しく、液体で、その後広がり、さらにムースEは適用時髪の上石鹸をつけた状態であるが、ムースDはそうはならない。

20

【外国語明細書】

**COSMETIC COMPOSITION COMPRISING A BRANCHED
SULPHONIC POLYESTER AND A PARTICULAR SURFACTANT
AND USES IN HAIR STYLING**

The present invention relates to novel cosmetic compositions comprising one or more branched sulphonic polyesters and one or more non-ionic oxyalkylenated or glycerolated surfactants, and also to the uses of these compositions, especially in styling.

The present invention also relates to a method of styling keratin materials using these compositions.

The use of branched sulphonic polyesters in hair styling and fixing compositions is known and described, for example, in patent applications EP 0 966 946, WO 98/38969 and WO 99/63955.

Nevertheless, the use of branched sulphonic polyesters is not without drawbacks:

- the use of these polyesters in hair lacquers containing large quantities of alcohol generally gives good styling properties but does not make it possible to obtain sufficient lacquering power;
- the application of these polyesters in the form of lacquers with a high alcohol content gives the hair, after brushing, a dry feel; this undesirable phenomenon is particularly noticeable for dyed hair, and
- these polyesters are generally in semi-solid form, this property often makes their use difficult, in particular it is often difficult to ensure a homogeneous distribution of these polyesters over all the hair to be treated.

Unexpectedly and advantageously, the Applicant has demonstrated that the use of one or more branched sulphonic polyesters with one or more non-ionic oxyalkylenated or glycerolated surfactants makes it possible to overcome the aforementioned drawbacks.

One subject of the present invention is thus a cosmetic composition comprising, one or more branched sulphonic polyesters and

one or more non-ionic oxyalkylenated or glycerolated surfactants,

the oxyalkylenated or glycerolated surfactant is a compound comprising one or more hydrocarbon-based chains comprising at least 6 carbon atoms and at least one group of structure:



with n or p or q denoting, independently of one another, 0 or 1

t denotes 1 or 2

and R1 denoting a hydrogen atom or a hydroxy radical;

the composition comprises from 0.1 to 3% by weight of one or more non-ionic oxyalkylenated or glycerolated surfactants, relative to the total weight of the composition.

The compositions obtained are in the form of gels, mousses, sprays, creams or pastes.

The compositions according to the present invention are easy to prepare and to apply. They remain satisfactorily localized, without runs, at the point of application. The compositions according to the present invention may be applied without a reduction in viscosity over time.

Moreover, the compositions according to the present invention make it possible to give the hairstyle a natural and long-lasting form retention.

Another subject of the present invention is a method for styling keratin materials, preferably human keratin materials and in particular the hair, which uses the compositions according to the invention.

Another subject of the present invention is the uses of the compositions according to the invention, especially for styling and shaping of keratin materials, preferably human keratin materials and in particular the hair.

Other features, aspects, subjects and advantages of the invention will appear even more clearly on reading the description and examples that follow.

The term "(meth)acrylic" within the meaning of the present

application is understood to mean "acrylic or methacrylic".

The branched sulphonic polyesters used in the compositions of the present invention are known in the prior art. Their structure and synthesis are described in documents WO 95/18191, WO 97/08261 and WO 97/20899.

Preferred, in particular, are branched sulphonic polyesters obtained by polycondensation of:

(a) at least one dicarboxylic acid that does not bear a sulphonic functional group,

(b) at least one diol or a mixture of a diol and of a diamine,

(c) at least one monomer comprising two identical or different reactive functional groups chosen from hydroxyl, amino and carboxyl groups, and that bears, in addition, at least one sulphonic functional group, and

(d) at least one monomer comprising at least three identical or different reactive functional groups chosen from hydroxyl, amino and carboxyl groups.

The dicarboxylic acids that form the units (a) may be aliphatic dicarboxylic acids, alicyclic dicarboxylic acids, aromatic dicarboxylic acids and mixtures of such acids.

Mention may be made, by way of example, of 1,4-cyclohexanedioic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, fumaric acid, maleic acid, 1,3-cyclohexanedioic acid, phthalic acid, terephthalic acid and isophthalic acid and mixtures of such acids.

The diols that form the units (b) are chosen, for example, from alkanediols and polyalkylenediols, and mention may be made, by way of example, of ethylene glycol, propylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol and polypropylene glycol.

The diamines capable of forming one part of the units (b) are preferably chosen from alkanediamines and polyoxyalkylene diamines.

The expression "sulphonic functional group" of the units (c)

encompasses both the sulphonic acid functional group ($-\text{SO}_3\text{H}$) and the corresponding salified functional groups obtained by neutralization of the sulphonic acid functional group with a base, for example an alkali metal hydroxide.

The sulphonic functional groups are preferably in the form which is neutralized by an organic or inorganic base.

The units (c) are derived, for example, from dicarboxylic acids, dicarboxylic acid esters, glycols and hydroxy acids, all bearing at least one sulphonic group, in acid and/or neutralized form, preferably in neutralized form.

The units (c) bearing at least one sulphonic functional group preferably represent from 2 to 15 mol% of the total amount of monomers.

The units (d) derived from multifunctional monomers are preferably present in an amount between 0.1 and 40 mol% relative to the total amount of monomers.

The multifunctional monomers forming the units (d) are chosen, for example, from trimethylolethane, trimethylolpropane, glycerol, pentaerythritol, sorbitol, trimellitic anhydride, erythritol, threitol, dipentaerythritol, pyromellitic dianhydride and dimethylpropionic acid.

The branched sulphonic polyesters may comprise, in addition to the four types of units (a) to (d) described above, units (e) derived from monomers comprising two different reactive functional groups, chosen for example from hydroxy carboxylic acids and amino carboxylic acids or mixtures thereof.

These units (e) may represent up to 40 mol% of the total amount of monomers (a), (b), (c), (d) and (e).

Of course, the branched sulphonic polymers used in the present invention are preferably obtained from a mixture of monomers in which the number of equivalents of carboxylic acid functional groups is substantially equal to the number of equivalents of hydroxyl functional groups and of amino functional groups which may be present.

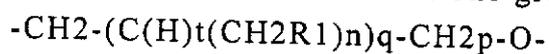
The branched sulphonic polymers used in the styling

compositions of the present invention are known and sold, for example, by Eastman. Mention may be made, as a preferred commercial product, of the product sold under the name AQ 1350[®] by Eastman.

The composition according to the present invention advantageously comprises from 0.2 to 15%, preferably from 0.5 to 10% by weight of one or more branched sulphonic polyesters relative to the total weight of the composition.

The composition according to the present invention also contains one or more non-ionic oxyalkylenated or glycerolated surfactants.

The expression "oxyalkylenated or glycerolated surfactant" is understood to mean, within the meaning of the present invention, a compound comprising one or more hydrocarbon-based chains comprising at least 6 carbon atoms and at least one group of structure:



with n or p or q denoting, independently of one another, 0 or 1

t denotes 1 or 2

and R₁ denoting a hydrogen atom or a hydroxy radical.

These groups may be referred to as oxyethylenated (q=0, p=1), oxypropylenated (q=1, n=0 t=2 p=1 or q=1 t= 1 n=1 R₁=H) or glycerolated (q=1, n=0 t=2 p=1 or q=1 t= 1 n=1 R₁=OH).

More particularly, the non-ionic oxyalkylenated or glycerolated surfactant is chosen from:

- oxyalkylenated or glycerolated fatty alcohols;
- oxyalkylenated alkylphenols, the alkyl chain of which is a C₈-C₁₈ alkyl chain;
- oxyalkylenated or glycerolated fatty amides;
- oxyalkylenated vegetable oils;
- oxyalkylenated sorbitan esters of C₆-C₃₀ acids;
- oxyalkylenated sucrose esters of fatty acids;
- polyethylene glycol esters of fatty acids;
- copolymers of ethylene oxide and of propylene oxide;
- mixtures thereof.

More particularly, the mean number of oxyalkylene units is advantageously between 2 and 150 units. Preferably, they are oxyethylene or oxypropylene units or mixtures thereof.

As regards the glycerolated surfactants, they preferably comprise, on average, from 1 to 20 glycerol groups and in particular from 1.5 to 5.

In accordance with one particularly advantageous embodiment of the invention, the composition comprises at least one non-ionic surfactant chosen from oxyalkylenated or glycerolated C₆-C₃₀ alcohols.

Preferably, the cosmetically acceptable medium is aqueous.

The cosmetic composition according to the invention may also comprise one or more organic solvents, preferably in an amount between 0.05 and 40%, very preferably between 1 and 20% by weight, relative to the total weight of the composition.

This organic solvent may be a C₂ to C₄ lower alcohol, in particular ethanol, polyols and polyol ethers such as propylene glycol, polyethylene glycol or glycerol.

The compositions according to the invention may also contain other cosmetically acceptable adjuvants, such as for example ionic or non-ionic surfactants other than the surfactants of the invention, additional thickening agents, ethoxylated or non-ethoxylated fatty alcohols, co-thickeners, penetrants, fragrances, dyes, plasticizers, buffers, and various customary adjuvants such as waxes, volatile or non-volatile silicones that are cyclic or linear or branched, and are organomodified especially alkoxylated or modified by amine groups or are unmodified, for example silicone gums, ceramides, pseudoceramides, plant, mineral or synthetic oils, vitamins or provitamins such as panthenol, opacifiers, reducing agents, emulsifiers, preservatives, mineral fillers, pearlescent agents, flakes, sunscreens, proteins, anionic, non-ionic, cationic or amphoteric fixing polymers, moisturisers, emollients, demulcents, anti-foaming agents, antiperspirants, free-radical scavengers, bactericides, sequestrants, anti-dandruff agents, antioxidants, basifying agents, acidifying agents, and any other additive

conventionally used in cosmetic compositions intended to be applied to the hair.

The additional gelling agents and/or thickeners suitable for the compositions of the invention are well known in the art and may be chosen from poly(oxyalkylene) glycols, poly(oxyalkylene) glycol esters, alginates, biosaccharides, starch derivatives, natural gums such as xanthan gum, guar gum, carob bean gum, scleroglucans, derivatives of chitin and of chitosan, carrageenans, clays, and mixtures thereof.

By way of example of gelling agents, especially that are in the aqueous phase, mention may be made of Sepigel® 305 sold by the company SEPPIC, Fucogel® 1000 PP sold by the company Solabia, Synthalen® K sold by the company 3VSA, Luviskol® VA 64 P sold by BASF, Hostacerin® AMPS sold by Clariant, Lubragel® MS sold by Guardian, Satiagel® KSO sold by Degussa and Keltrol® sold by the company Kelco.

The additional gelling agents in general represent from 0.05 to 15%, preferably from 0.5 to 10% by weight of the composition.

The silicones that may be used as additives in the cosmetic compositions of the present invention are volatile or non-volatile, cyclic, linear or branched silicones, optionally modified with organic groups, having a viscosity from 5×10^{-6} to $2.5 \text{ m}^2/\text{s}$ at 25°C and preferably 1×10^{-5} to $1 \text{ m}^2/\text{s}$.

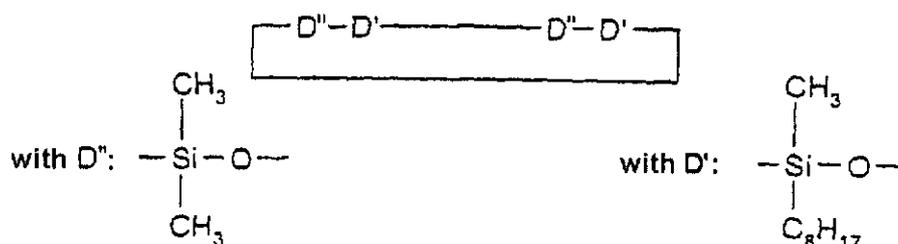
The silicones that can be used in accordance with the invention may be soluble or insoluble in the composition and in particular may be polyorganosiloxanes that are insoluble in the composition of the invention. They may be in the form of oils, waxes, resins or gums.

The organopolysiloxanes are defined in greater detail in Walter Noll's "Chemistry and Technology of Silicones" (1968), Academic Press. They can be volatile or non-volatile.

When they are volatile, the silicones are more particularly chosen from those having a boiling point of between 60°C and 260°C , and even more particularly from:

(i) cyclic silicones containing from 3 to 7 and preferably 4 to 5 silicon atoms. These are, for example, octamethylcyclotetrasiloxane sold in particular under the name Volatile Silicone[®] 7207 by Union Carbide or Silbione[®] 70045 V2 by Rhodia, decamethylcyclopentasiloxane sold under the name Volatile Silicone[®] 7158 by Union Carbide, and Silbione[®] 70045 V5 by Rhodia, and mixtures thereof.

Mention may also be made of cyclocopolymers of the dimethylsiloxane/methylalkylsiloxane type, such as Silicone Volatile[®] FZ 3109 sold by the company Union Carbide, of formula:



Mention may also be made of mixtures of cyclic silicones with organic compounds derived from silicon, such as the mixture of octamethylcyclotetrasiloxane and tetratrimethylsilylpentaerythritol (50/50) and the mixture of octamethylcyclotetrasiloxane and oxy-1,1'-bis(2,2,2',2',3,3'-hexatrimethylsilyloxy)neopentane;

(ii) linear volatile silicones containing 2 to 9 silicon atoms and having a viscosity of less than or equal to 5×10^{-6} m²/s at 25°C. An example is decamethyltetrasiloxane sold in particular under the name SH 200 by the company Toray Silicone. Silicones belonging to this category are also described in the article published in *Cosmetics and Toiletries*, Vol. 91, Jan. 76, pp. 27-32, Todd & Byers "Volatile Silicone Fluids for Cosmetics".

Non-volatile silicones, and more particularly polyalkylsiloxanes, polyarylsiloxanes, polyalkylarylsiloxanes, silicone gums and resins, polyorganosiloxanes modified with organofunctional groups, and mixtures thereof, are preferably used.

These silicones are more particularly chosen from polyalkylsiloxanes, among which mention may be made mainly of polydimethylsiloxanes containing trimethylsilyl end groups. The viscosity of the silicones is measured at 25°C according to ASTM 445 standard Appendix C.

Among these polyalkylsiloxanes, mention may be made, in a non-limiting manner, of the following commercial products:

- the Silbione[®] oils of the 47 and 70 047 series or the Mirasil[®] oils sold by Rhodia, such as, for example, the oil 70 047 V 500 000;
- the oils of the Mirasil[®] series sold by the company Rhodia;
- the oils of the 200 series from the company Dow Corning, such as, DC200 with a viscosity of 60 000 mm²/s;
- the Viscasil[®] oils from General Electric and certain oils of the SF series (SF 96, SF 18) from General Electric.

Mention may also be made of polymethylsiloxanes containing dimethylsilanol end groups, known by the name dimethiconol (CTFA), such as the oils of the 48 series from the company Rhodia.

In this category of polyalkylsiloxanes, mention may also be made of the products sold under the names Abil Wax[®] 9800 and 9801 by the company Goldschmidt, which are poly(C₁-C₂₀)alkylsiloxanes.

The polyalkylarylsiloxanes are chosen particularly from linear and/or branched polydimethyl/methylphenylsiloxanes and polydimethyl/diphenylsiloxanes with a viscosity of from 1 × 10⁻⁵ to 5 × 10⁻² m²/s at 25°C.

Among these polyalkylarylsiloxanes, mention may be made, by way of example, of the products sold under the following names:

- the Silbione[®] oils of the 70 641 series from Rhodia;
- the oils of the Rhodorsil[®] 70 633 and 763 series from Rhodia;
- the oil Dow Corning 556 Cosmetic Grade Fluid from Dow Corning;
- the silicones of the PK series from Bayer, such as the product

PK20;

- the silicones of the PN and PH series from Bayer, such as the products PN1000 and PH1000;
- certain oils of the SF series from General Electric, such as SF 1023, SF 1154, SF 1250 and SF 1265.

The silicone gums that can be used in accordance with the invention are, in particular, polyorganosiloxanes having high number-average molecular weights of between 200 000 and 1 000 000, used alone or as a mixture in a solvent. This solvent can be chosen from volatile silicones, polydimethylsiloxane (PDMS) oils, polyphenylmethylsiloxane (PPMS) oils, isoparaffins, polyisobutylenes, methylene chloride, pentane, dodecane and tridecane, or mixtures thereof.

Mention may be made more particularly of the following products:

- polydimethylsiloxane gums,
- polydimethylsiloxane/methylvinylsiloxane gums,
- polydimethylsiloxane/diphenylsiloxane gums,
- polydimethylsiloxane/phenylmethylsiloxane gums,
- polydimethylsiloxane/diphenylsiloxane/methylvinylsiloxane gums.

Products that can be used more particularly in accordance with the invention are mixtures such as:

- mixtures formed from a polydimethylsiloxane hydroxylated at the end of the chain, or dimethiconol (CTFA) and from a cyclic polydimethylsiloxane also called cyclomethicone (CTFA), such as the product Q2 1401 sold by the company Dow Corning;
- mixtures formed from a polydimethylsiloxane gum with a cyclic silicone, such as the product SF 1214 Silicone Fluid from the company General Electric; this product is an SF 30 gum corresponding to a dimethicone, having a number-average molecular weight of 500 000,

dissolved in the oil SF 1202 Silicone Fluid corresponding to decamethylcyclopentasiloxane;

- mixtures of two PDMSs of different viscosities, and more particularly of a PDMS gum and a PDMS oil, such as the product SF 1236 from the company General Electric. The product SF 1236 is the mixture of an SE 30 gum defined above, having a viscosity of 20 m²/s, and an SF 96 oil, with a viscosity of 5×10⁻⁶ m²/s. This product preferably contains 15% SE 30 gum and 85% SF 96 oil.

The organopolysiloxane resins that can be used in accordance with the invention are crosslinked siloxane systems containing the following units:

$R_2SiO_{2/2}$, $R_3SiO_{1/2}$, $RSiO_{3/2}$ and $SiO_{4/2}$
in which R represents a hydrocarbon-based group containing 1 to 16 carbon atoms or a phenyl group. Among these products, those particularly preferred are the ones in which R denotes a C₁-C₄ lower alkyl group, more particularly methyl, or a phenyl group.

Among these resins, mention may be made of the product sold under the name Dow Corning 593 or those sold under the names Silicone Fluid SS 4230 and SS 4267 by the company General Electric, which are silicones of dimethyl/trimethylsiloxane structure.

Mention may also be made of the trimethylsiloxysilicate type resins sold in particular under the names X22-4914, X21-5034 and X21-5037 by the company Shin-Etsu.

The organomodified silicones that can be used in accordance with the invention are silicones as defined above and containing in their structure one or more organofunctional groups attached via a hydrocarbon-based group.

Among the organomodified silicones, mention may be made of polyorganosiloxanes comprising:

- polyethyleneoxy and/or polypropyleneoxy groups optionally containing C₆-C₂₄ alkyl groups, such as the products known as dimethicone copolyol sold by the company Dow Corning under the name

DC 1248 or the oils Silwet[®] L 722, L 7500, L 77, L 711 from the company Union Carbide and the (C₁₂)alkylmethicone copolyol sold by the company Dow Corning under the name Q2 5200;

- substituted or unsubstituted amine groups, such as the products sold under the name GP 4 Silicone Fluid and GP 7100 by the company Genesee, or the products sold under the names Q2 8220 and Dow Corning 929 or 939 or Dow Corning 2-8299 by the company Dow Corning or the product sold under the name Belsil ADM LOG 1 by the company Wacker. The substituted amine groups are, in particular, C₁-C₄ aminoalkyl groups;

- thiol groups such as the products sold under the names GP 72A and GP 71 from Genesee;

- alkoxyated groups such as the product sold under the name Silicone Copolymer F-755 by SWS Silicones and Abil Wax[®] 2428, 2434 and 2440 by the company Goldschmidt;

- hydroxylated groups such as the polyorganosiloxanes containing a hydroxyalkyl functional group, described in French patent application FR-A-8 516 334;

- alkoxyalkyl groups such as, for example, the polyorganosiloxanes described in patent US-A-4 957 732;

- anionic groups of carboxylic type, such as, for example, in the products described in patent EP 186 507 from the company Chisso Corporation, or of alkylcarboxylic type, such as those present in the product X-22-3701E from the company Shin-Etsu; 2-hydroxyalkyl sulphonate; 2-hydroxyalkyl thiosulphate such as the products sold by the company Goldschmidt under the names Abil[®] S201 and Abil[®] S255;

- hydroxyacrylamino groups, such as the polyorganosiloxanes described in patent application EP 342 834. Mention may be made, for example, of the product Q2-8413 from the company Dow Corning.

The silicones as described above may be used, alone or as a mixture, in an amount of between 0.01% and 20% by weight and preferably between 0.1% and 5% by weight.

The compositions of the invention may also comprise non-silicone fatty substances such as mineral, plant, animal and synthetic oils, waxes, fatty esters, ethoxylated or non-ethoxylated fatty alcohols, and fatty acids.

As oils that can be used in the composition of the invention, examples that may be mentioned include:

- hydrocarbon-based oils of animal origin, such as perhydrosqualene;

- hydrocarbon-based oils of plant origin, such as liquid fatty acid triglycerides containing from 4 to 10 carbon atoms, for instance heptanoic or octanoic acid triglycerides, or alternatively, for example, sunflower oil, corn oil, soybean oil, marrow oil, grapeseed oil, sesame seed oil, hazelnut oil, apricot oil, macadamia oil, arara oil, castor oil, avocado oil, caprylic/capric acid triglycerides, for instance those sold by the company Stéarineries Dubois or those sold under the names Miglyol® 810, 812 and 818 by the company Dynamit Nobel, jojoba oil and shea butter oil;

- linear or branched hydrocarbons of mineral or synthetic origin, such as volatile or non-volatile liquid paraffins, and derivatives thereof, petroleum jelly, polydecenes, hydrogenated polyisobutene such as Parleam®; isoparaffins, for instance isohexadecane and isodecane;

- partially hydrocarbon-based and/or silicone-based fluoro oils, for instance those described in document JP-A-2-295 912; fluoro oils that may also be mentioned include perfluoromethylcyclopentane and perfluoro-1,3-dimethylcyclohexane, sold under the names Flutec® PC1 and Flutec® PC3 by the company BNFL Fluorochemicals; perfluoro-1,2-dimethylcyclobutane; perfluoroalkanes such as dodecafluoropentane and tetradecafluorohexane, sold under the names PF 5050® and PF 5060® by the company 3M, or bromoperfluorooctyl sold under the name Foralkyl® by the company Atochem; nonafluoromethoxybutane and nonafluoroethoxyisobutane; perfluoromorpholine derivatives such as 4-trifluoromethyl perfluoromorpholine sold under the name PF 5052® by

the company 3M.

The wax(es) is (are) chosen, in particular, from carnauba wax, candelilla wax, esparto grass wax, paraffin wax, ozokerite, plant waxes such as olive wax, rice wax, hydrogenated jojoba wax or the absolute waxes of flowers such as the essential wax of blackcurrant blossom sold by the company Bertin (France), animal waxes, for instance beeswaxes or modified beeswaxes (cerabellina); other waxes or waxy starting materials that can be used according to the invention are especially marine waxes such as the product sold by the company Sophim under the reference M82, and polyethylene waxes or polyolefin waxes in general.

The saturated or unsaturated fatty acids are more particularly chosen from myristic acid, palmitic acid, stearic acid, behenic acid, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid and isostearic acid.

The fatty esters are especially carboxylic acid esters, in particular mono-, di-, tri-, or tetracarboxylic esters.

The carboxylic acid esters are especially esters of saturated or unsaturated, linear or branched C_1 - C_{26} aliphatic acids and of saturated or unsaturated, linear or branched C_1 - C_{26} aliphatic alcohols, the total carbon number of the esters being greater than or equal to 10.

Among the monoesters, mention may be made of dihydroabietyl behenate; octyldodecyl behenate; isocetyl behenate; cetyl lactate; C_{12} - C_{15} alkyl lactate; isostearyl lactate; lauryl lactate; linoleyl lactate; oleyl lactate; (iso)stearyl octanoate; isocetyl octanoate; octyl octanoate; cetyl octanoate; decyl oleate; isocetyl isostearate; isocetyl laurate; isocetyl stearate; isodecyl octanoate; isodecyl oleate; isononyl isononanoate; isostearyl palmitate; methylacetyl ricinoleate; myristyl stearate; octyl isononanoate; 2-ethylhexyl isononate; octyl palmitate; octyl pelargonate; octyl stearate; octyldodecyl erucate; oleyl erucate; ethyl and isopropyl palmitates, 2-ethylhexyl palmitate, 2-octyldecyl palmitate, alkyl myristates such as isopropyl, butyl, cetyl or 2-octyldodecyl myristate, hexyl stearate, butyl stearate, isobutyl stearate; dioctyl malate, hexyl laurate, 2-hexyldecyl laurate.

Esters of C₄-C₂₂ dicarboxylic or tricarboxylic acids and of C₁-C₂₂ alcohols and esters of mono-, di- or tricarboxylic acids and of C₂-C₂₆ di-, tri-, tetra- or pentahydroxy alcohols may also be used.

The following may especially be mentioned: diethyl sebacate; diisopropyl sebacate; diisopropyl adipate; di-n-propyl adipate; dioctyl adipate; diisostearyl adipate; dioctyl maleate; glyceryl undecylenate; octyldodecyl stearyl stearate; pentaerythrityl monoricinoleate; pentaerythrityl tetraisononanoate; pentaerythrityl tetrapelargonate; pentaerythrityl tetraisostearate; pentaerythrityl tetraoctanoate; propylene glycol dicaprylate; propylene glycol dicaprinate; tridecyl erucate; triisopropyl citrate; triisostearyl citrate; glyceryl trilactate; glyceryl trioctanoate; trioctyldodecyl citrate; trioleyl citrate; propylene glycol dioctanoate and neopentyl glycol diheptanoate. The esters mentioned above being different from the esters of formula (I).

Among the esters mentioned above, it is preferred to use ethyl and isopropyl palmitates, 2-ethylhexyl palmitate, 2-octyldecyl palmitate, alkyl myristates such as isopropyl, butyl, cetyl or 2-octyldodecyl myristate, hexyl stearate, butyl stearate, isobutyl stearate; dioctyl malate, hexyl laurate, 2-hexyldecyl laurate, isononyl isononanoate or cetyl octanoate.

As fatty alcohols, mention may be made of linear or branched, saturated or unsaturated fatty alcohols containing from 8 to 26 carbon atoms, for instance cetyl alcohol, stearyl alcohol and the mixture thereof (cetylstearyl alcohol), octyldodecanol, 2-butyloctanol, 2-hexyldecanol, 2-undecylpentadecanol, oleyl alcohol or linoleyl alcohol.

The fatty substances in general represent from 0.1 to 50%; preferably from 1 to 30%, and more preferably still from 2 to 20% by weight of the total composition.

As indicated previously, the compositions may comprise one or more additional fixing polymers other than the polymers of the invention. The expression "fixing polymer" is understood within the meaning of the present invention to mean any polymer that makes it

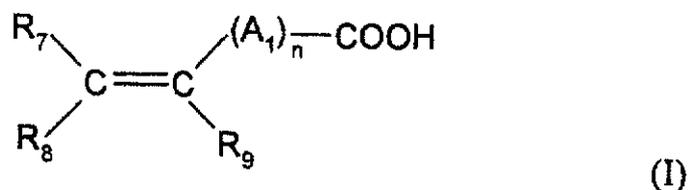
possible to give a shape to the hair or to hold the hair in a given shape.

All the anionic, cationic, amphoteric and non-ionic fixing polymers and mixtures thereof used in the art may be used in the compositions according to the present application.

The fixing polymers may be soluble in the cosmetically acceptable medium or insoluble in this same medium and used in this case in the form of dispersions of solid or liquid particles of polymer (latex or pseudolatex).

The anionic fixing polymers generally used are polymers comprising groups derived from carboxylic, sulphonic or phosphoric acid and have a number-average molecular weight between around 500 and 5 000 000.

The carboxylic groups are provided by unsaturated carboxylic monoacid or diacid monomers such as those corresponding to the formula:



in which n is an integer from 0 to 10, A₁ denotes a methylene group, optionally connected to the carbon atom of the unsaturated group or to the neighboring methylene group when n is greater than 1, via a heteroatom such as oxygen or sulphur, R₇ denotes a hydrogen atom, or a phenyl or benzyl group, R₈ denotes a hydrogen atom or a lower alkyl or carboxyl group, R₉ denotes a hydrogen atom, a lower alkyl group or a -CH₂-COOH, phenyl or benzyl group.

In the aforementioned formula, a lower alkyl group preferably denotes a group having 1 to 4 carbon atoms and in particular methyl and ethyl groups.

The anionic fixing polymers containing carboxylic groups that are preferred according to the invention are:

A) The homopolymers or copolymers of acrylic or methacrylic acid or salts thereof and in particular the products sold under the names Versicol[®] E or K by the company Allied Colloid and Ultrahold[®] by BASF, copolymers of acrylic acid and of acrylamide sold in the form of their sodium salts under the names Reten 421, 423 or 425 by the company Hercules, the sodium salts of polyhydroxycarboxylic acids.

B) Copolymers of acrylic or methacrylic acid with a monoethylenic monomer such as ethylene, styrene, vinyl esters, acrylic or methacrylic acid esters, optionally grafted onto a polyalkylene glycol such as polyethylene glycol and optionally crosslinked. Such polymers are described in particular in French patent 1 222 944 and German patent application 2 330 956, the copolymers of this type comprising an optionally N-alkylated and/or hydroxyalkylated acrylamide unit in their chain as described in particular in Luxembourg patent applications 75370 and 75371 or sold under the name Quadramer by the company American Cyanamid. Mention may also be made of the acrylic acid/ethyl acrylate/N-tert-butylacrylamide terpolymers such as Ultrahold Strong sold by the company BASF. Mention may also be made of copolymers of acrylic acid and of C₁-C₄ alkyl methacrylate and terpolymers of vinylpyrrolidone, of acrylic acid and of methacrylate of C₁-C₂₀ alkyl, for example of lauryl, such as the product sold by the company ISP under the name Acrylidone[®] LM and methacrylic acid/ethyl acrylate/tert-butyl acrylate terpolymers such as the product sold under the name Luvimer[®] 100 P by the company BASF.

Mention may also be made of methacrylic acid/acrylic acid/ethyl acrylate/methyl methacrylate copolymers as an aqueous dispersion, sold under the name Amerhold[®] DR 25 by the company Amerchol.

C) Crotonic acid copolymers, such as those comprising vinyl acetate or propionate units in their chain and optionally other monomers such as allyl esters or methallyl esters, vinyl ether or vinyl ester of a linear or branched saturated carboxylic acid with a long hydrocarbon chain such as those containing at least 5 carbon atoms, it being possible for these polymers optionally to be grafted or crosslinked, or alternatively another vinyl, allyl or methallyl ester monomer of an α - or β -cyclic carboxylic acid. Such polymers are described, inter alia, in French patents 1 222 944, 1 580 545, 2 265 782, 2 265 781, 1 564 110 and 2 439 798. Commercial products falling into this class are the resins 28-29-30, 26-13-14 and 28-13-10 sold by the company National Starch.

D) Copolymers of C₄-C₈ monounsaturated carboxylic acids or anhydrides chosen from:

- copolymers comprising (i) one or more maleic, fumaric or itaconic acids or anhydrides and (ii) at least one monomer chosen from vinyl esters, vinyl ethers, vinyl halides, phenylvinyl derivatives, acrylic acid and its esters, the anhydride functions of these copolymers optionally being monoesterified or monoamidated. Such polymers are described in particular in US patents 2 047 398, 2 723 248 and 2 102 113 and GB patent 839 805. Commercial products are in particular those sold under the names Gantrez[®] AN or ES by the company ISP,

- copolymers comprising (i) one or more maleic, citraconic or itaconic anhydride units and (ii) one or more monomers chosen from allyl or methallyl esters optionally comprising one or more acrylamide, methacrylamide, α -olefin, acrylic or methacrylic ester, acrylic or methacrylic acid or vinylpyrrolidone groups in their chain, the anhydride functions of these copolymers optionally being monoesterified or monoamidated.

These polymers are described, for example, in French patents 2 350 384 and 2 357 241 by the Applicant.

E) Polyacrylamides comprising carboxylate groups.

F) Homopolymers and copolymers comprising sulphonic groups such as polymers comprising vinylsulphonic, styrenesulphonic, naphthalenesulphonic or acrylamidoalkylsulphonic units, different from the branched sulphonic polyesters of the invention.

These polymers can be chosen in particular from:

- polyvinylsulphonic acid salts having a molecular weight of approximately between 1000 and 100 000, and also the copolymers with an unsaturated comonomer such as acrylic or methacrylic acids and their esters, and also acrylamide or its derivatives, vinyl ethers and vinylpyrrolidone;

- polystyrenesulphonic acid salts such as the sodium salts that are sold for example under the names Flexan[®] 500 and Flexan[®] 130 by National Starch. These compounds are described in patent FR 2 198 719;

- polyacrylamidesulphonic acid salts, such as those mentioned in patent US 4 128 631 and more particularly polyacrylamidoethylpropanesulphonic acid sold under the name Cosmedia Polymer HSP 1180 by Henkel.

As another anionic fixing polymer that can be used according to the invention, mention may be made of the branched block anionic polymer sold under the name Fixate G-100 by the company Noveon.

According to the invention, the anionic fixing polymers are preferably chosen from copolymers of acrylic acid or of acrylic esters, such as the acrylic acid/ethyl acrylate/N-tert-butylacrylamide terpolymers sold especially under the name Ultrahold[®] Strong by the company BASF, copolymers derived from crotonic acid, such as vinyl acetate/vinyl tert-butylbenzoate/crotonic acid terpolymers and the crotonic acid/vinyl acetate/vinyl neodecanoate terpolymers sold especially under the name Resin 28-29-30 by the company National Starch, polymers derived from maleic, fumaric or itaconic acids or anhydrides with vinyl esters, vinyl ethers, vinyl halides, phenylvinyl

derivatives and acrylic acid and esters thereof, such as the methyl vinyl ether/monoesterified maleic anhydride copolymers sold, for example, under the name Gantrez[®] by the company ISP, the copolymers of methacrylic acid and of methyl methacrylate sold under the name Eudragit[®] L by the company Rohm Pharma, the copolymers of methacrylic acid and of ethyl acrylate sold under the name Luvimer[®] MAEX or MAE by the company BASF, the vinyl acetate/crotonic acid copolymers sold under the name Luviset CA 66 by the company BASF, the vinyl acetate/crotonic acid copolymers grafted with polyethylene glycol sold under the name Aristoflex[®] A by the company BASF, and the polymer sold under the name Fixate G-100 by the company Noveon.

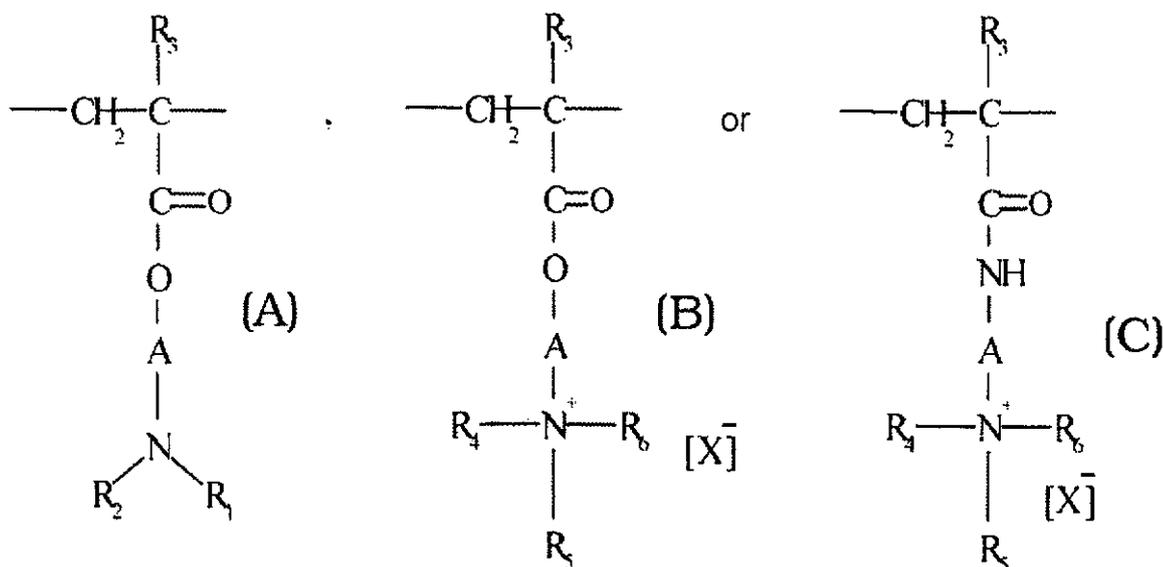
Among the anionic fixing polymers mentioned above, it is more particularly preferred to use, within the context of the present invention, the monoesterified methyl vinyl ether/maleic anhydride copolymers sold under the name Gantrez[®] ES 425 by the company ISP, the acrylic acid/ethyl acrylate/N-tert-butylacrylamide terpolymers sold under the name Ultrahold[®] Strong by the company BASF, the copolymers of methacrylic acid and of methylmethacrylate sold under the name Eudragit[®] L by the company Rohm Pharma, the vinylacetate/vinyl tert-butylbenzoate/crotonic acid terpolymers and the crotonic acid/vinylacetate/vinyl neodecanoate terpolymers sold under the name Resin 28-29-30 by the company National Starch, the copolymers of methacrylic acid and of ethylacrylate sold under the name Luvimer[®] MAEX or MAE by BASF, the vinylpyrrolidone/acrylic acid/laurylmethacrylate terpolymers sold under the name Acrylidone[®] LM by the company ISP, and the polymer sold under the name Fixate G-100 by the company Noveon.

The cationic fixing film-forming polymers that can be used according to the present invention are preferably chosen from polymers comprising primary, secondary, tertiary and/or quaternary amine groups forming part of the polymer chain or directly attached

thereto, and having a molecular weight of between 500 and about 5 000 000 and preferably between 1 000 and 3 000 000.

Among these polymers, mention may be made more particularly of the following cationic polymers:

(1) homopolymers or copolymers derived from acrylic or methacrylic esters or amides and comprising at least one of the units of the following formulae:



in which:

R₃ denotes a hydrogen atom or a CH₃ radical;

A is a linear or branched alkyl group comprising 1 to 6 carbon atoms or a hydroxyalkyl group comprising 1 to 4 carbon atoms;

R₄, R₅ and R₆, which may be identical or different, represent an alkyl group having from 1 to 18 carbon atoms or a benzyl radical;

R₁ and R₂, which may be identical or different, each represent a hydrogen atom or an alkyl group having from 1 to 6 carbon atoms;

X denotes a methosulphate anion or a halide such as chloride or bromide.

The copolymers of the family (1) also contain one or more

units derived from comonomers that may be chosen from the family of acrylamides, methacrylamides, diacetone acrylamides, acrylamides and methacrylamides substituted on the nitrogen with lower (C₁₋₄) alkyl groups, groups derived from acrylic or methacrylic acids or esters thereof, vinyl lactams such as vinylpyrrolidone or vinylcaprolactam, and vinyl esters.

Thus, among these copolymers of the family (1), mention may be made of:

- copolymers of acrylamide and of dimethylaminoethyl methacrylate quaternized with dimethyl sulphate or with a dimethyl halide, such as the product sold under the name Hercofloc[®] by the company Hercules,

- copolymers of acrylamide and of methacryloyloxyethyltrimethylammonium chloride, described, for example, in patent application EP-A-080 976 and sold under the name Bina Quat P 100 by the company Ciba Geigy,

- copolymers of acrylamide and of methacryloyloxyethyltrimethylammonium methosulphate, such as the product sold under the name Reten by the company Hercules,

- quaternized or non-quaternized vinylpyrrolidone/dialkylaminoalkyl acrylate or methacrylate copolymers, such as the products sold under the name "Gafquat[®]" by the company ISP, such as, for example, "Gafquat[®] 734" or "Gafquat[®] 755", or alternatively the products known as "Copolymer[®] 845, 958 and 937". These polymers are described in detail in French patents 2 077 143 and 2 393 573,

- fatty-chain polymers containing a vinylpyrrolidone unit, such as the products sold under the name Styleze W20 and Styleze W10 by the company ISP,

- dimethylaminoethyl methacrylate/vinylcaprolactam/vinylpyrrolidone terpolymers, such as the product sold under the name Gaffix VC 713 by the company ISP,

- quaternized vinylpyrrolidone/dimethylaminopropylmethacryl-

amide copolymers, such as the products sold under the name "Gafquat[®] HS 100" by the company ISP, and

- quaternized homopolymers of dialkylaminoalkyl methacrylate sold under the names Salcare SC95 or SC96 by Allied Colloids.

(2) non-cellulosic cationic polysaccharides, preferably containing quaternary ammonium, such as those described in US patents 3 589 578 and 4 031 307, such as guar gums containing trialkylammonium cationic groups. Such products are sold in particular under the trade names Jaguar C13 S, Jaguar C 15 and Jaguar C 17 by the company Meyhall;

(3) quaternary copolymers of vinylpyrrolidone and of vinylimidazole;

(4) chitosans or salts thereof; the salts that can be used are, in particular, chitosan acetate, lactate, glutamate, gluconate or pyrrolidonecarboxylate.

Among these compounds, mention may be made of chitosan having a degree of deacetylation of 90.5% by weight, sold under the name Kytan Brut Standard by the company Aber Technologies, and chitosan pyrrolidonecarboxylate sold under the name Kytamer[®] PC by the company Amerchol.

(5) cationic cellulose derivatives such as copolymers of cellulose or of cellulose derivatives grafted with a water-soluble monomer comprising a quaternary ammonium, and disclosed in particular in patent US 4 131 576, such as hydroxyalkylcelluloses, for instance hydroxymethyl-, hydroxyethyl- or hydroxypropylcelluloses grafted in particular with a methacryloyloxyethyltrimethylammonium, methacrylamidopropyltrimethylammonium or dimethyldiallylammonium salt.

The products sold corresponding to this definition are, more particularly, the products sold under the name "Celquat L 200" and "Celquat H 100" by the company National Starch.

The amphoteric fixing polymers that can be used in accordance

with the invention can be chosen from polymers comprising units B and C distributed randomly in the polymer chain, in which B denotes a unit derived from a monomer comprising at least one basic nitrogen atom and C denotes a unit derived from an acid monomer comprising one or more carboxylic or sulphonic groups, or alternatively B and C can denote groups derived from carboxybetaine or sulphobetaine zwitterionic monomers;

B and C can also denote a cationic polymer chain comprising primary, secondary, tertiary or quaternary amine groups, in which at least one of the amine groups bears a carboxylic or sulphonic group connected via a hydrocarbon group or alternatively B and C form part of a chain of a polymer containing an α,β -dicarboxylic ethylene unit in which one of the carboxylic groups has been made to react with a polyamine comprising one or more primary or secondary amine groups.

The amphoteric fixing polymers corresponding to the definition given above that are more particularly preferred are chosen from the following polymers:

(1) copolymers having acidic vinyl units and basic vinyl units, such as those resulting from the copolymerization of a monomer derived from a vinyl compound bearing a carboxylic group such as, more particularly, acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, α -chloroacrylic acid, and a basic monomer derived from a substituted vinyl compound containing at least one basic atom, such as, more particularly, dialkylaminoalkyl methacrylates and acrylates, dialkylaminoalkylmethacrylamides and -acrylamides. Such compounds are described in patent US 3 836 537.

(2) polymers comprising units derived from:

a) at least one monomer chosen from acrylamides and methacrylamides substituted on the nitrogen atom with an alkyl group,

b) at least one acidic comonomer containing one or more reactive carboxylic groups, and

c) at least one basic comonomer such as esters containing

primary, secondary, tertiary and quaternary amine substituents of acrylic and methacrylic acids and the product of quaternization of dimethylaminoethyl methacrylate with dimethyl or diethyl sulphate.

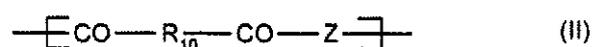
The N-substituted acrylamides or methacrylamides that are more particularly preferred according to the invention are compounds in which the alkyl groups contain from 2 to 12 carbon atoms and more particularly N-ethylacrylamide, N-tert-butylacrylamide, N-tert-octylacrylamide, N-octylacrylamide, N-decylacrylamide, N-dodecylacrylamide and the corresponding methacrylamides.

The acidic comonomers are chosen more particularly from acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, itaconic acid, maleic acid and fumaric acid and alkyl monoesters, having 1 to 4 carbon atoms, of maleic or fumaric acids or anhydrides.

The preferred basic comonomers are aminoethyl, butylaminoethyl, N,N'-dimethylaminoethyl and N-tert-butylaminoethyl methacrylates.

The copolymers whose CTFA (4th edition, 1991) name is octylacrylamide/acrylates/butylaminoethyl methacrylate copolymer, such as the products sold under the name Amphomer® or Lovocryl® 47 by the company National Starch, are particularly used.

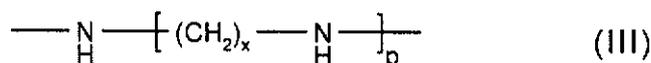
(3) crosslinked and acylated polyamino amides partially or totally derived from polyamino amides of general formula:



in which R₁₀ represents a divalent group derived from a saturated dicarboxylic acid, a mono- or dicarboxylic aliphatic acid containing an ethylenic double bond, an ester of a lower alkanol, having 1 to 6 carbon atoms, of these acids, or a group derived from the addition of any one of said acids to a bis(primary) or bis(secondary) amine, and Z denotes a group derived from a bis(primary), mono- or bis(secondary)

polyalkylene-polyamine and preferably represents:

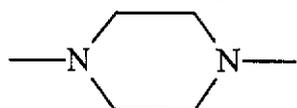
a) in proportions of from 60 to 100 mol%, the group:



where $x = 2$ and $p = 2$ or 3 , or alternatively $x = 3$ and $p = 2$

this group being derived from diethylenetriamine, from triethylenetetraamine or from dipropylenetriamine;

b) in proportions of from 0 to 40 mol%, the group (X) above in which $x = 2$ and $p = 1$ and which is derived from ethylenediamine, or the group derived from piperazine:



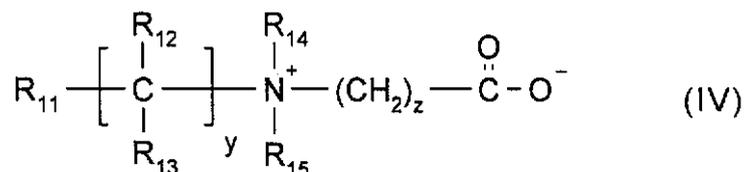
c) in proportions of from 0 to 20 mol%, the $\text{---NH---}(\text{CH}_2)_6\text{---NH---}$ group being derived from hexamethylenediamine,

these polyamino amides being crosslinked by addition reaction of a difunctional crosslinking agent chosen from epihalohydrins, diepoxides, dianhydrides and bis-unsaturated derivatives, using from 0.025 to 0.35 mol of crosslinking agent per amine group of the polyamino amide and acylated by the action of acrylic acid, chloroacetic acid or an alkane sultone, or salts thereof.

The saturated carboxylic acids are preferably chosen from acids having 6 to 10 carbon atoms, such as adipic acid, 2,2,4-trimethyladipic acid and 2,4,4-trimethyladipic acid, terephthalic acid, acids containing an ethylenic double bond such as, for example, acrylic acid, methacrylic acid and itaconic acid.

The alkane sultones used in the acylation are preferably propane sultone or butane sultone; the salts of the acylating agents are preferably the sodium or potassium salts.

(4) polymers comprising zwitterionic units of formula:

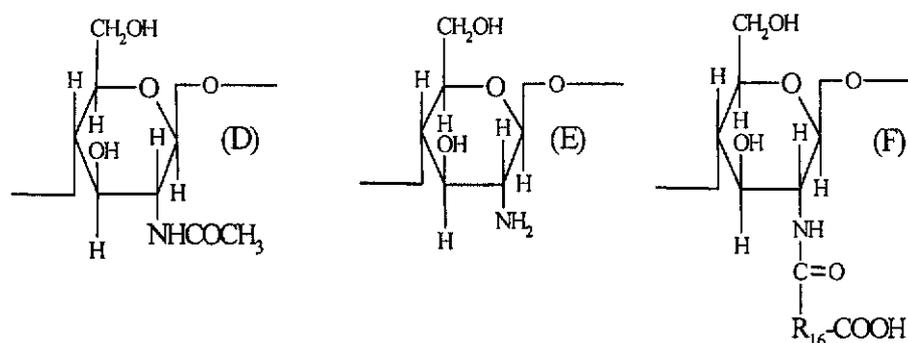


in which R_{11} denotes a polymerizable unsaturated group such as an acrylate, methacrylate, acrylamide or methacrylamide group, y and z represent an integer from 1 to 3, R_{12} and R_{13} represent a hydrogen atom, a methyl, ethyl or propyl group, R_{14} and R_{15} represent a hydrogen atom or an alkyl group such that the sum of the carbon atoms in R_{14} and R_{15} does not exceed 10.

The polymers comprising such units can also comprise units derived from non-zwitterionic monomers such as dimethyl- or diethylaminoethyl acrylate or methacrylate or alkyl acrylates or methacrylates, acrylamides or methacrylamides or vinyl acetate.

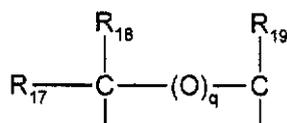
By way of example, mention may be made of the copolymers of methyl methacrylate/methyl dimethylcarboxymethylammonioethyl methacrylate such as the product sold under the name Diaformer Z301 by the company Sandoz.

(5) polymers derived from chitosan comprising monomer units corresponding to the following formulae:



the unit (D) being present in proportions of between 0 and 30%, the unit (E) in proportions of between 5% and 50% and the unit (F) in proportions of between 30% and 90%, it being understood that, in this

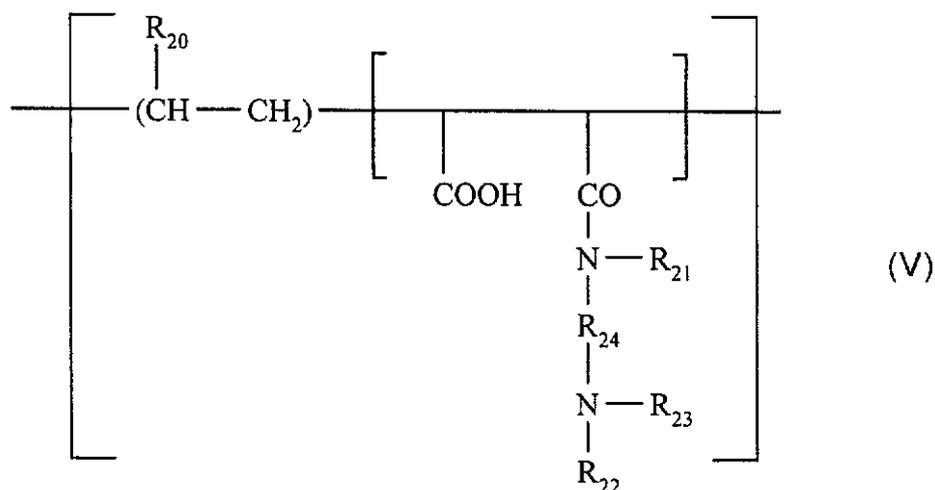
unit (F), R_{16} represents a group of formula:



in which, if $q = 0$, R_{17} , R_{18} and R_{19} , which may be identical or different, each represent a hydrogen atom, a methyl, hydroxyl, acetoxy or amino residue, a monoalkylamine residue or a dialkylamine residue that are optionally interrupted by one or more nitrogen atoms and/or optionally substituted with one or more amine, hydroxyl, carboxyl, alkylthio or sulphonic groups, an alkylthio residue in which the alkyl group bears an amino residue, at least one of the groups R_{17} , R_{18} and R_{19} being, in this case, a hydrogen atom;

or, if $q = 1$, R_{17} , R_{18} and R_{19} each represent a hydrogen atom, as well as the salts formed by these compounds with bases or acids.

(6) polymers with units corresponding to the general formula (V) are described, for example, in French patent 1 400 366:



in which R_{20} represents a hydrogen atom, a CH_3O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ or phenyl group, R_{21} denotes a hydrogen atom or a lower alkyl group such as methyl or ethyl, R_{22} denotes a hydrogen atom or a C_{1-6} lower alkyl group such as methyl or ethyl, R_{23} denotes a C_{1-6} lower alkyl group such as methyl or ethyl or a group corresponding to the

formula: $-R_{24}-N(R_{22})_2$, R_{24} representing a $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ or $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ group, R_{22} having the meanings mentioned above.

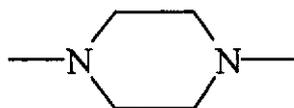
(7) polymers derived from the N-carboxyalkylation of chitosan, such as N-carboxymethylchitosan or N-carboxybutylchitosan sold under the name "Evalsan" by the company Jan Dekker.

(8) amphoteric polymers of the type $-\text{D}-\text{X}-\text{D}-\text{X}$ chosen from:

a) polymers obtained by the action of chloroacetic acid or sodium chloroacetate on compounds comprising at least one unit of formula:



where D denotes a group



and X denotes the symbol E or E', E or E', which may be identical or different, denote a divalent group that is an alkylene group with a straight or branched chain containing up to 7 carbon atoms in the main chain, which is unsubstituted or substituted with hydroxyl groups and which can comprise, in addition to oxygen, nitrogen and sulphur atoms, 1 to 3 aromatic and/or heterocyclic rings; the oxygen, nitrogen and sulphur atoms being present in the form of ether, thioether, sulphoxide, sulphone, sulphonium, alkylamine or alkenylamine groups, hydroxyl, benzylamine, amine oxide, quaternary ammonium, amide, imide, alcohol, ester and/or urethane groups;

b) polymers of formula:



where D denotes a group



and X denotes the symbol E or E' and at least once E'; E having the meaning given above and E' is a divalent group that is an alkylene

group with a straight or branched chain having up to 7 carbon atoms in the main chain, which is unsubstituted or substituted with one or more hydroxyl groups and containing one or more nitrogen atoms, the nitrogen atom being substituted with an alkyl chain that is optionally interrupted by an oxygen atom and necessarily comprising one or more carboxyl functions or one or more hydroxyl functions and betainized by reaction with chloroacetic acid or sodium chloroacetate.

(9) (C₁-C₅)alkyl vinyl ether/maleic anhydride copolymers partially modified by semiamidation with an N,N-dialkylaminoalkylamine such as N,N-dimethylaminopropylamine or by semiesterification with an N,N-dialkylaminoalkanol. These copolymers can also comprise other vinyl comonomers such as vinylcaprolactam.

Among the amphoteric fixing polymers mentioned above, the ones that are most particularly preferred according to the invention are those of family (3), such as the copolymers whose CTFA name is octylacrylamide/acrylates/butylaminoethyl methacrylate copolymer, such as the products sold under the names Amphomer[®], Amphomer[®] LV 71 or Lovocryl[®] 47 by the company National Starch and those of family (4) such as the copolymers of methyl methacrylate/methyl dimethylcarboxymethylammonioethyl methacrylate, sold, for example, under the name Diaformer Z301 by the company Sandoz.

The non-ionic fixing polymers that may be used according to the present invention are chosen, for example, from:

- polyalkyloxazolines;
- vinyl acetate homopolymers;
- vinyl acetate copolymers, for instance copolymers of vinyl acetate and of acrylic ester, copolymers of vinyl acetate and of ethylene, or copolymers of vinyl acetate and of maleic ester, for example of dibutyl maleate;
- homopolymers and copolymers of acrylic esters, for instance copolymers of alkyl acrylates and of alkyl methacrylates, such as the products sold by the company Rohm & Haas under the names Primal[®]

AC-261 K and Eudragit® NE 30 D, by the company BASF under the name 8845, or by the company Hoechst under the name Appretan® N9212;

- copolymers of acrylonitrile and of a non-ionic monomer chosen, for example, from butadiene and alkyl (meth)acrylates; mention may be made of the products sold under the name CJ 0601 B by the company Rohm & Haas;

- styrene homopolymers;

- styrene copolymers, for instance copolymers of styrene and of an alkyl (meth)acrylate, such as the products Mowilith® LDM 6911, Mowilith® DM 611 and Mowilith® LDM 6070 sold by the company Hoechst, and the products Rhodopas® SD 215 and Rhodopas® DS 910 sold by the company Rhône-Poulenc; copolymers of styrene, of alkyl methacrylate and of alkyl acrylate; copolymers of styrene and of butadiene; or copolymers of styrene, of butadiene and of vinylpyridine;

- polyamides;

- vinyl lactam homopolymers such as vinylpyrrolidone homopolymers and such as the polyvinylcaprolactam sold under the name Luviskol® Plus by the company BASF; and

- vinyl lactam copolymers such as a poly(vinylpyrrolidone/vinyl lactam) copolymer sold under the trade name Luvitec® VPC 55K65W by the company BASF, poly(vinylpyrrolidone/vinyl acetate) copolymers, such as those sold under the name PVPVA® S630L by the company ISP, Luviskol® VA 73, VA 64, VA 55, VA 37 and VA 28 by the company BASF; and poly(vinylpyrrolidone/vinyl acetate/vinyl propionate) terpolymers, for instance the product sold under the name Luviskol® VAP 343 by the company BASF.

The alkyl groups of the non-ionic polymers mentioned above preferably contain from 1 to 6 carbon atoms.

According to the invention, it is also possible to use fixing polymers of grafted silicone type comprising a polysiloxane portion

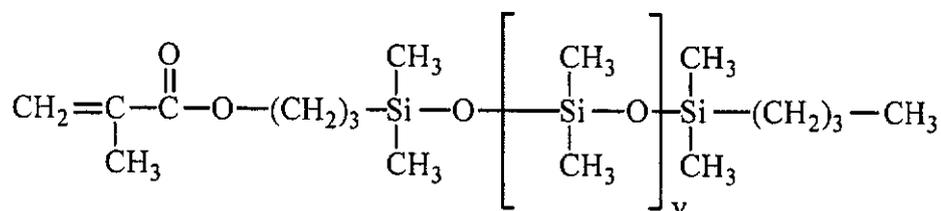
and a portion consisting of a non-silicone organic chain, one of the two portions constituting the main chain of the polymer, and the other being grafted onto said main chain.

These polymers are described, for example, in patent applications EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707, EP-A-0 640 105 and WO 95/00578, EP-A-0 582 152 and WO 93/23009 and patents US 4 693 935, US 4 728 571 and US 4 972 037.

These polymers may be amphoteric, anionic or non-ionic, and are preferably anionic or non-ionic.

Such polymers are, for example, copolymers that can be obtained by free radical polymerization from the monomer mixture formed from:

- a) 50 to 90% by weight of tert-butyl acrylate;
- b) 0 to 40% by weight of acrylic acid;
- c) 5 to 40% by weight of a silicone macromer of formula:



in which v is a number ranging from 5 to 700, the weight percentages being calculated relative to the total weight of the monomers.

Other examples of grafted silicone polymers are, in particular, polydimethylsiloxanes (PDMSs) onto which are grafted, via a thiopropylene-type connecting chain, mixed polymer units of the poly(meth)acrylic acid type and of the polyalkyl (meth)acrylate type and polydimethylsiloxanes (PDMSs) onto which are grafted, via a thiopropylene-type connecting chain, polymer units of the polyisobutyl (meth)acrylate type.

Another type of silicone fixing polymer that may be mentioned is the product Luviflex® Silk, sold by the company BASF.

Functionalized or non-functionalized, silicone or non-silicone,

cationic, non-ionic, anionic or amphoteric polyurethanes or mixtures thereof may also be used as fixing polymers.

The polyurethanes particularly intended by the present invention are those disclosed in patent applications EP 0 751 162, EP 0 637 600, EP 0 648 485 and FR 2 743 297, of which the Applicant is the Proprietor, and patent applications EP 0 656 021 and WO 94/03510 from the company BASF and EP 0 619 111 from the company National Starch.

As polyurethanes that are particularly suitable for the present invention, mention may be made of the products sold under the names Luviset Pur® and Luviset® Si Pur by the company BASF.

The concentration of additional fixing polymer(s) used in the compositions according to the present invention is between 0.1% and 20% and preferably between 0.5% and 10% by weight relative to the total weight of the composition.

A person skilled in the art should know how to add the additives without disturbing the properties of the compositions of the invention.

Preferably, the compositions are in the form of gels. Preferably, the compositions have a viscosity greater than 500 cps at a temperature of 25°C and at a shear rate of 1 s⁻¹.

When the composition according to the invention is packaged in an aerosol device, it comprises at least one propellant, which may be chosen from volatile hydrocarbons, such as N-butane, propane, isobutane, pentane, halogenated hydrocarbons and mixes thereof. It is also possible to use carbon dioxide, nitrous oxide, dimethyl ether (DME), nitrogen or compressed air as the propellant. Mixtures of propellants can also be used. Preferably, dimethyl ether is used.

Advantageously, the propellant is present at a concentration between 5 and 90% by weight relative to the total weight of the composition in the aerosol device and, more particularly, at a concentration between 10 and 60%.

The composition according to the invention may especially be

used as a leave-in application on the hair.

Another subject of the invention is a method for shaping the hair, comprising the application of a cosmetic composition according to the invention. In particular, the invention relates to a styling method comprising the application of a composition according to the invention to the hair, optional rinsing of the hair, then the shaping and drying of the hair.

The examples that follow illustrate the invention without limiting the scope thereof.

Examples

Example 1

The following compositions were produced:

The concentrations are expressed as grams of active material per 100 g of composition.

As AM percentage

INCI name	A	B	C
Branched sulphonic polyester (1)	3.8	2.85	4.2
Polyacrylate-3 (2)	-	0.22	-
Amodimethicone (and) Cetrimonium chloride (and) Trideceth-10 (3)	0.28	-	0.44
Amodimethicone (and) Trideceth-6 (and) Cetrimonium chloride (4)	-	0.24	-
Propylene glycol	-	0.38	-
Glycerol	-	-	3.3
Laureth-4 (5)	0.76	0.35	-
Steareth-2 (6)	-	-	0.42
PEG-40 hydrogenated castor oil (7)	0.47	0.9	1.25

Cetrimonium chloride (8)	-	0.05	0.1
Cocamidopropylbetaine (and) glyceryl laurate (9)	0.2	-	-
Triethanolamine	-	0.05	-
Preservatives	0.165 qs	0.67 qs	0.45 qs
Fragrance	0.2850	0.38	0.28
Denatured alcohol	-	-	4.75
Isobutane (and) Butane (and) Propane (10)	5	5	5
Water	qs for 100 g	qs for 100 g	qs for 100 g

- (1) Eastman AQ 1350
(2) Viscophobe DB1000 (Dow Chemical)
(3) Belsil ADM 6057E (Wacker)
(4) Dow Corning 2-8299 cationic emulsion (Dow Corning)
(5) Brij 30 (Croda)
(6) Brij 72 (Croda)
(7) Cremophor CO 40 (BASF)
(8) Dehyquart A OR (Cognis)
(9) Tegobetaine HS (Evonik Goldschmidt)
(10) Propel 45 (Repsol)

The compositions are packaged in suitable aerosol containers.

These compositions are easily distributed over the hair and fix said hair with good shape retention.

Comparative example 2

	D (invention)	E (outside the invention)
--	---------------	---------------------------

Branched sulphonic polyester (1)	2.85	2.85
Polyacrylate-3 (2)	0.22	0.22
Laureth-4 (5)	0.76	-
Decyl glucoside (11)	-	0.76
Triethanolamine	0.047	0.047
ISOBUTANE (and) BUTANE (and) PROPANE (10)	5	5
Water	qs for 100	qs for 100

(11) Oramix CG 110 (Seppic)

The compositions are sprayed onto the hair.

The mousse D expands rapidly and silently whereas the mousse E is noisy and liquid on exiting before expanding, furthermore the mousse E soaps on locks on application, which the mousse D does not do.

1. Cosmetic composition characterized in that it comprises, in a cosmetically acceptable medium:

(i) one or more branched sulphonic polyesters, and

(ii) one or more non-ionic oxyalkylenated or glycerolated surfactants;

the oxyalkylenated or glycerolated surfactant is a compound comprising one or more hydrocarbon-based chains comprising at least 6 carbon atoms and at least one group of structure:



with n or p or q denoting, independently of one another, 0 or 1

t denotes 1 or 2

and R1 denoting a hydrogen atom or a hydroxy radical;

the composition comprises from 0.1 to 3% by weight of one or more non-ionic oxyalkylenated or glycerolated surfactants, relative to the total weight of the composition.

2. Cosmetic composition according to Claim 1, in which the branched sulphonic polyester is obtained by polycondensation of:

(a) at least one dicarboxylic acid that does not bear a sulphonic functional group,

(b) at least one diol or a mixture of a diol and of a diamine,

(c) at least one monomer comprising two identical or different reactive functional groups chosen from hydroxyl, amino and carboxyl groups, and that bears, in addition, at least one sulphonic functional group and

(d) at least one monomer comprising at least three identical or different reactive functional groups chosen from hydroxyl, amino and carboxyl groups.

3. Cosmetic composition according to Claim 2, in which the branched sulphonic polyester comprises units (e) derived from monomers comprising two different reactive functional groups chosen from hydroxy carboxylic acids and amino carboxylic acids or mixtures thereof.

4. Cosmetic composition according to any one of the preceding claims, in which the compound used is chosen from branched sulphonic polyesters obtained by polycondensation of:

(a) at least one dicarboxylic acid that does not bear a sulphonic functional group,

(b) at least one diol or a mixture of a diol and of a diamine,

(c) at least one monomer comprising two identical or different reactive functional groups chosen from hydroxyl, amino and carboxyl groups, and that bears, in addition, at least one sulphonic functional group and

(d) at least one monomer comprising at least three identical or different reactive functional groups chosen from hydroxyl, amino and carboxyl groups.

4. Cosmetic composition according to any one of the preceding claims, comprising from 0.2 to 15%, preferably from 0.5 to 10% by weight of one or more branched sulphonic polyesters relative to the total weight of the composition.

5. Cosmetic composition according to any one of the preceding claims, characterized by the fact that the non-ionic oxyalkylenated or glycerolated surfactant is chosen from:

- oxyalkylenated or glycerolated fatty alcohols;
- oxyalkylenated alkylphenols, the alkyl chain of which is a C₈-C₁₈ alkyl chain;
- oxyalkylenated or glycerolated fatty amides;
- oxyalkylenated vegetable oils;
- oxyalkylenated sorbitan esters of C₆-C₃₀ acids;
- oxyalkylenated sucrose esters of fatty acids;
- polyethylene glycol esters of fatty acids;
- copolymers of ethylene oxide and of propylene oxide;

- mixtures thereof.

6. Cosmetic composition according to any one of the preceding claims, characterized by the fact that the mean number of oxyalkylene units is advantageously between 2 and 150 units; preferably, they are oxyethylene or oxypropylene units or mixtures thereof.

7. Cosmetic composition according to any one of the preceding claims, comprising one or more additional fixing polymers chosen from among anionic, non-ionic, amphoteric or cationic fixing polymers.

8. Cosmetic composition according to any one of the preceding claims, comprising one or more adjuvants chosen from thickening agents, penetrants, fragrances, dyes, plasticizers, buffers, ceramides, pseudoceramides, vitamins or provitamins such as panthenol, opacifiers, reducing agents, emulsifiers, preservatives, mineral fillers, pearlescent agents, flakes, sunscreens, proteins, moisturizers, emollients, demulcents, anti-foaming agents, antiperspirants, free-radical scavengers, bactericides, sequestrants, anti-dandruff agents, antioxidants, basifying agents, acidifying agents surfactants other than those of the invention; and silicones.

9. Use of the cosmetic composition according to any one of the preceding claims, for styling, especially for styling or shaping keratin materials, preferably human keratin materials and in particular the hair.

10. Styling method that comprises the application of a composition according to any one of Claims 1 to 8 to the hair, optional rinsing of the hair, then shaping and drying of the hair.

1 Abstract

The present application relates to a cosmetic composition comprising, in a cosmetically acceptable medium:

- (i) one or more branched sulphonic polyesters, and
- (ii) one or more non-ionic oxyalkylenated or glycerolated surfactants.

The present application also relates to the uses of this composition especially for the styling and the shaping of the hair.

2 Representative Drawing

None