

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3549897号

(P3549897)

(45) 発行日 平成16年8月4日(2004.8.4)

(24) 登録日 平成16年4月30日(2004.4.30)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

A61K 7/06

F I

A61K 7/06

請求項の数 13 (全 11 頁)

|               |                            |           |  |
|---------------|----------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号     | 特願平9-514010                | (73) 特許権者 | 391023932<br>ロレアル<br>LOREAL<br>フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14  |
| (86) (22) 出願日 | 平成8年9月16日(1996.9.16)       | (74) 代理人  | 100064908<br>弁理士 志賀 正武                               |
| (65) 公表番号     | 特表平10-510556               | (72) 発明者  | コウエーマルタン, ダニエル<br>フランス国 75011 パリ リュ ド<br>ウ シャロン 53   |
| (43) 公表日      | 平成10年10月13日(1998.10.13)    | (72) 発明者  | デュビエフ, クロード<br>フランス国 78150 ル シェネ リ<br>ュ エドゥモン-ロスタン 9 |
| (86) 国際出願番号   | PCT/FR1996/001438          | (72) 発明者  | デュビュイ, クリスティン<br>フランス国 75018 パリ リュ セ<br>ヴェスト 15      |
| (87) 国際公開番号   | W01997/012595              |           |  |
| (87) 国際公開日    | 平成9年4月10日(1997.4.10)       |           |  |
| 審査請求日         | 平成10年2月4日(1998.2.4)        |           |  |
| 審査番号          | 不服2001-8922(P2001-8922/J1) |           |  |
| 審査請求日         | 平成13年5月25日(2001.5.25)      |           |  |
| (31) 優先権主張番号  | 95/11485                   |           |  |
| (32) 優先日      | 平成7年9月29日(1995.9.29)       |           |  |
| (33) 優先権主張国   | フランス (FR)                  |           |  |

最終頁に続く

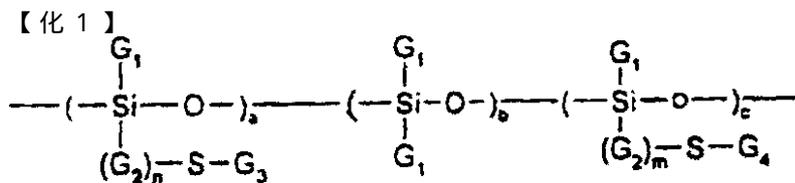
(54) 【発明の名称】 少なくとも1つのグラフトシリコーンポリマーと少なくとも1つの(メタ)アクリルアミドもしくは(メタ)アクリルアミド誘導体の増粘ポリマーまたはコポリマーを含有するセラチン物質の

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

化粧品的に許容可能な媒体に、ポリシロキサン部位と非シリコーン有機鎖からなる部位とを有し、該2つの部位の一方がポリマーの主鎖を構成し、他方が該主鎖にグラフトしているグラフトシリコーンポリマーと、(メタ)アクリルアミドもしくは(メタ)アクリルアミド誘導体の架橋したもしくは架橋していない増粘ポリマーまたはコポリマーを含有せしめてなることを特徴とし、

グラフトシリコーンポリマーが、次の式(IV)：



[上式(IV)中、基G<sub>1</sub>はメチル基を示し；基G<sub>2</sub>はプロピレン基を表し；G<sub>3</sub>はメタクリル酸の重合により得られたポリマー基を表し；G<sub>4</sub>はアクリル酸メチル及びメタクリル酸メチルの重合により得られたポリマー基を表し；mは1であり；nは1であり；aは1～50の範囲内の整数であり；bは10～350であってよい整数であり；cは1～50の範囲内の整数である]

の単位をその構造体内に含有するシリコーンポリマーから選択されることを特徴とし、(メタ)アクリルアミドもしくは(メタ)アクリルアミド誘導体の増粘ポリマーまたはコポリマーが：

( i ) 部分的にまたは全体的に中和された 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸と ( メタ ) アクリルアミドとの架橋したコポリマー ;

( ii ) アクリル酸アンモニウムと ( メタ ) アクリルアミドとの架橋したもしくは架橋していないコポリマー ;

( iii ) それらの混合物 ;

からなる群から選択されることを特徴とする毛髪化粧用組成物。

【請求項 2】

非シリコン有機モノマーでグラフト化したポリシロキサン骨格を含有するポリマーの数平均分子量が、10000 ~ 1000000 の範囲内にあることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

グラフトシリコンポリマー ( 類 ) が、組成物の全重量に対して 0.01 ~ 20 重量 % の範囲内の量で使用されることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の組成物。

【請求項 4】

( メタ ) アクリルアミドもしくは ( メタ ) アクリルアミド誘導体の増粘ポリマー ( 類 ) またはコポリマー ( 類 ) が、組成物の全重量に対して 0.01 ~ 20 重量 % の範囲内の量で使用されることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 5】

脂肪鎖を含有しない増粘剤、脂肪酸エステル、グリセロールの脂肪酸エステル、シリコン、界面活性剤、香料、防腐剤、サンスクリーン、タンパク質、ビタミン類、ポリマー、植物性、動物性、鉱物性または合成の油、または化粧品の分野で従来より使用されている任意の他の添加剤からなる群から選択される、少なくとも 1 つの添加剤をさらに含有することを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 6】

化粧品的に許容可能な媒体が、水、または水と少なくとも 1 つの化粧品的に許容可能な媒体との混合物からなることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 7】

化粧品的に許容可能な媒体が、モノアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルおよび脂肪酸エステル、およびそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 8】

グラフトシリコンポリマーが、化粧品的に許容可能な媒体に溶解するか、または粒子の水性分散液の形態で使用されることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 9】

ケラチン物質が、ヒトの髪であることを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 10】

ゲル、ミルク、クリーム、比較的増粘したローション、またはムースの形態であることを特徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 11】

ヘアスタイリング用製品であることを特徴とする請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 12】

髪用製品が、洗髪、染色、脱色、パーマネントウェーブ処理または髪のストレート化の前もしくは後において適用される、すすがれるまたはすすがれない髪用製品、およびシャンプーからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 ないし 11 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 13】

スプレー、ラッカー、またはムースを得るために、エアゾール容器またはポンプ式ディス

10

20

30

40

50

ペンサーボトル、または噴霧器の形態に包装されることを特徴とする請求項1ないし12のいずれか1項に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

本発明は、ポリシロキサン部位と非シリコーン有機鎖からなる部位とを有し、該2つの部位の一方がポリマーの主鎖を構成し、他方は該主鎖にグラフトしている、少なくとも1つのグラフトシリコーンポリマーと、少なくとも1つの(メタ)アクリルアミドもしくは(メタ)アクリルアミド誘導体の増粘ポリマーまたはコポリマーとを含有する、ケラチン物質、特にヒトの髪をトリートメントするための化粧品用または皮膚病用組成物、並びにその適用に関する。

ポリシロキサン部位と非シリコーン有機鎖からなる部位とを有し、該2つの部位の一方がポリマーの主鎖を構成し、他方は該主鎖にグラフトしている、グラフトシリコーンポリマー型のポリマーは、それらの髪のスタイリング特性の故に、知られているものである。それらは、髪型の保持に寄与するため、ヘアケア用の化粧品において特に有利である。しかしながら、髪に適用した後のそれらの化粧品特性は今だ満足のいくものではなかった。これらのポリマーを髪に適用した後、ポリマーは髪の繊維に沿って不連続に分散してしまい、その結果髪のきめは粗く、縮れた感触となってしまうことが分かった。

本出願人は、驚くべきことに、ポリシロキサン部位と非シリコーン有機鎖からなる部位とを有し、該2つの部位の一方がポリマーの主鎖を構成し、他方は該主鎖にグラフトしている、グラフトシリコーンポリマー型のポリマーを含有するヘアケア用組成物に、(メタ)アクリルアミドもしくは(メタ)アクリルアミド誘導体の架橋したまたは架橋していない増粘ポリマーまたはコポリマーを使用することにより、適用後の、ケラチン繊維に沿ったグラフトシリコーンポリマーの付着性を改善し、グラフトシリコーンポリマーのスタイリング特性を維持しつつ、それらの化粧品特性、特に感触を改善できることを見出した。

よって、本発明の組成物は、化粧品的または皮膚科学的に許容可能な媒体に、ポリシロキサン部位と非シリコーン有機鎖からなる部位とを有し、該2つの部位の一方がポリマーの主鎖を構成し、他方は該主鎖にグラフトしている、少なくとも1つのグラフトシリコーンポリマーと、少なくとも1つの(メタ)アクリルアミドもしくは(メタ)アクリルアミド誘導体の架橋したもしくは架橋していない増粘ポリマーまたはコポリマーとを含有することを、本質的な特徴とするものである。

本発明のグラフトシリコーンポリマーは、好ましくは、ポリシロキサンを含むモノマーでグラフト化した非シリコーン有機骨格を有するポリマー、非シリコーン有機モノマーでグラフト化したポリシロキサン骨格を有するポリマー、およびそれらの混合物から選択される。

以下の記載において、シリコーンまたはポリシロキサンという用語は、一般的に許容されるところに従って、適切に官能化されたシラン類の重縮合および/または重合により得られる、可変の分子量の直鎖状または環状で分枝状または架橋した構成を有する、任意のオルガノシリコンポリマーまたはオリゴマーであり、本質的に、ケイ素原子が酸素原子を介して互いに結合している(シロキサン結合  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ) 主要単位の繰り返しからなり、場合によっては置換された炭素水素基が前記ケイ素原子に炭素原子を介して直接結合しているものを示すと理解されるものである。最も一般的な炭化水素基は、アルキル基、特に、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ のアルキル基、特にメチル、フルオロアルキル基、アリール基、特にフェニル、およびアルケニル基、特にビニルである；シロキサン鎖に炭化水素基を介して、または直接結合し得る多くの種類の基は、特に、水素、ハロゲン、特に塩素、臭素またはフッ素、チオール類、アルコキシ基、ポリオキシアルキレン(またはポリエーテル)基、特にポリオキシエチレンおよび/またはポリオキシプロピレン、ヒドロキシルまたはヒドロキシアルキル基、置換もしくは非置換のアミン基、アミド基、アシルオキシ基またはアシルオキシアルキル基、ヒドロキシアルキルアミノまたはアミノアルキル基、第4級アンモニウム基、両性またはベタイン基、アニオン基、例えばカルボキシラート類、チオグリコラート類、スルホスクシナート類、チオスルファート類、ホスファート類、およびスルファート類であり、もちろん、このリストはいかなる場合においても限定するものではない(い

10

20

30

40

50

わゆる、「有機修飾」されたシリコーン類)。

以下の記載において、「ポリシロキサンマクロマー」という表現は、一般的に許容される  
ところに従って、その構造中にポリシロキサン型のポリマー鎖を含有する任意のモノマー  
を称すると理解されるものである。

本発明のポリシロキサンを含むモノマーでグラフト化した非シリコーン有機骨格を含有す  
るポリマーは、シリコーンを含有しない有機モノマーから形成された有機主鎖であって、  
前記鎖の内部および場合によっては少なくとも1つの末端に、少なくとも1つのポリシロ  
キサマクロマーがグラフトしているものからなる。

グラフトシリコーンポリマーの主鎖を構成する非シリコーン有機モノマーは、ラジカルル  
ートにより重合可能なエチレン性不飽和基(ethylenic unsaturation)を有するモノマー  
、重縮合により重合可能なモノマー、例えば、ポリアミド、ポリエステルまたはポリウレ  
タンを形成するもの、および開環に関連するモノマー、例えば、オキサゾリンまたはカブ  
ロラクトンタイプのものから選択することができる。

本発明のポリシロキサンを含むモノマーでグラフト化した非シリコーン有機骨格を含有す  
るポリマーは、当業者にとって公知の任意の手段、特に、(i)ポリシロキサン鎖におい  
て正しく官能化された出発ポリシロキサンマクロマーと、(ii)一つまたは複数の非シリ  
コーン有機化合物で、共有結合を形成し、上記シリコーンに担持された官能基(類)と反  
応しうる官能基によって、それ自体が正しく官能化されているものとの間の反応によっ  
て得ることができる；このような反応の定型的な例としては、シリコーンの一端に担持され  
たビニル基と、主鎖のエチレン性不飽和基を有するモノマーの二重結合との間のラジカル  
反応が挙げられる。

本発明のポリシロキサンを含むモノマーでグラフト化した非シリコーン有機骨格を有する  
ポリマーは、より好ましくは、米国特許第4693935号、米国特許第4728571号、および米国  
特許第4972037号、および欧州特許公開第0412704号、欧州特許公開第0412707号、欧州特  
許公開第0640105号、および国際特許第95/00578号に記載されているものから選択される  
。これらは、エチレン性不飽和基を有するモノマー、および末端ビニル基を有するシリコ  
ーンマクロマーから出発するラジカル重合により得られるコポリマー、または官能化され  
た基を含有するポリオレフィンと、該官能化された基と反応する末端官能基を有するポリ  
シロキサマクロマーとの反応によって得られるコポリマーである。

本発明を実施するのに適切なシリコーンポリマーの一つの特定の種類は、

a) ラジカルルートにより重合可能なエチレン性不飽和基を有する、0~98重量%の少  
なくとも1つの低親油性極性の親油性モノマー(A)；

b) (A)タイプのモノマー(類)と共重合可能なエチレン性不飽和基を有する、0~  
98重量%の少なくとも1つの極性の親水性モノマー(B)；

c) 次の一般式：



[上式(I)中、

Xは、モノマー(A)および(B)と共重合可能なビニル基を示し；

Yは、二価の結合基を示し；

Rは、水素、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>のアルキルまたはアルコキシまたはC<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>のアリールを示し；

Zは、少なくとも500の数平均分子量を有する一価のポリシロキサン単位を示し；

nは0または1であり、mは1~3の範囲内の整数である]

で示される、0.01~50重量%の少なくとも1つのポリシロキサマクロマー(C)；

を含有するシリコーングラフトコポリマーからなるものであり、パーセンテージはモノマ  
ー(A)、(B)および(C)の全重量に対して算出される。

これらのポリマーは、それらの調製方法と共に、米国特許第4693935号、米国特許第47285  
71号および米国特許第4972037号および欧州特許公開第0412704号、欧州特許公開第041270  
7号および欧州特許公開第0640105号に記載されている。それらの数平均分子量は、10000  
~2000000の範囲内にあることが好ましく、ガラス転移温度T<sub>g</sub>または結晶融点T<sub>m</sub>は、少な  
くとも-20 であることが好ましい。

10

20

30

40

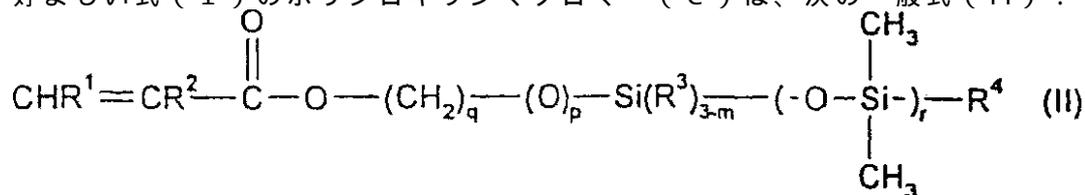
50

親水性モノマー（A）の具体例としては、 $C_1 - C_{18}$ のアルコールのアクリル酸またはメタクリル酸エステル；スチレン；ポリスチレンマクロマー；酢酸ビニル；プロピオン酸ビニル；*n*-メチルスチレン；*tert*-ブチルスチレン；ブタジエン；シクロヘキサジエン；エチレン；プロピレン；ビニルトルエン；1,1-ジヒドロ-ペルフルオロアルカノールまたはその同族体のアクリル酸またはメタクリル酸エステル；*n*-ヒドリドフルオロアルカノールのアクリル酸またはメタクリル酸エステル；フルオロアルキルスルホアミドアルコールのアクリル酸またはメタクリル酸エステル；フルオロアルキルアルコールのアクリル酸またはメタクリル酸エステル；フルオロエーテルアルコールのアクリル酸またはメタクリル酸エステル；またはそれらの混合物を挙げることができる。

好ましいモノマー（A）は、*n*-ブチル-メタクリラート、イソブチル-メタクリラート、*tert*-ブチル-アクリラート、*tert*-ブチル-メタクリラート、2-エチルヘキシル-メタクリラート、メチル-メタクリラート、2-(*N*-メチルペルフルオロオクタンスルホンアミド)エチル-アクリラート、および2-(*N*-ブチルペルフルオロオクタンスルホンアミド)エチル-アクリラート、およびそれらの混合物からなる群から選択される。

極性のモノマー（B）の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、*N,N*-ジメチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチル-メタクリラート、第4級化ジメチルアミノエチル-メタクリラート、(メタ)アクリルアミド、*N*-*t*-ブチルアクリルアミド、マレイン酸、無水マレイン酸およびその半エステル(semiesters)、ヒドロキシアルキル-(メタ)アクリラート、ジアリルジメチルアンモニウム-クロリド、ビニルピロリドン、ビニルエーテル、マレイミド、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、極性の複素環ビニル化合物、スチレンスルホナート、アリルアルコール、ビニルアルコール、およびビニルカプロラクタム、またはそれらの混合物を挙げることができる。好ましいモノマー（B）は、アクリル酸、*N,N*-ジメチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチル-メタクリラート、第4級化ジメチルアミノエチル-メタクリラート、およびビニルピロリドン、およびそれらの混合物からなる群から選択される。

好ましい式（I）のポリシロキサンマクロマー（C）は、次の一般式（II）：



[ 上式（II）中、

$R^1$  は、水素または  $-\text{COOH}$ （好ましくは水素）であり；

$R^2$  は、水素、メチルまたは  $-\text{CH}_2\text{COOH}$ （好ましくはメチル）であり；

$R^3$  は、 $C_1 - C_6$ のアルキル、アルコキシまたはアルキルアミノ、 $C_6 - C_{12}$ のアリールまたはヒドロキシル（好ましくはメチル）であり；

$R^4$  は、 $C_1 - C_5$ のアルキル、アルコキシまたはアルキルアミノ、 $C_6 - C_{12}$ のアリールまたはヒドロキシル（好ましくはメチル）であり；

$q$  は、2 ~ 6の整数（好ましくは3）であり；

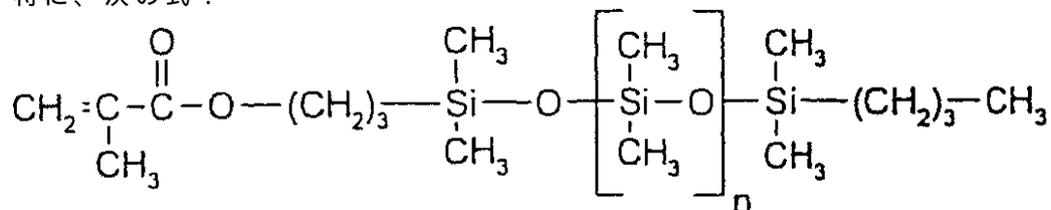
$p$  は、0または1であり；

$r$  は、5 ~ 700の整数であり；

$m$  は、1 ~ 3の整数（好ましくは1）である ]

に相当するものから選択される。

特に、次の式：



10

20

30

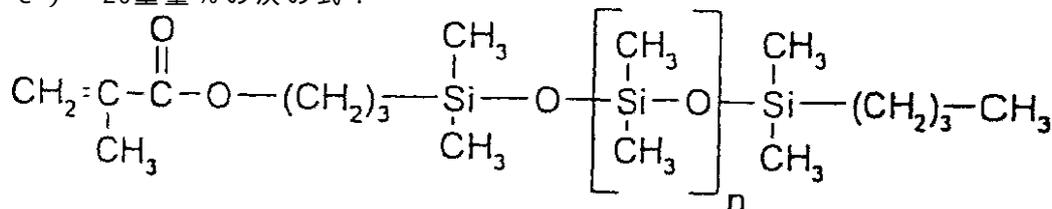
40

50

(上式中、nは、5～700の範囲内の整数である)  
で表されるポリシロキサンマクロマーが使用される。

本発明の特定の実施態様の一つは、

- a) 60重量%のtert-ブチルアクリラートと；
- b) 20重量%のアクリル酸と；
- c) 20重量%の次の式：



10

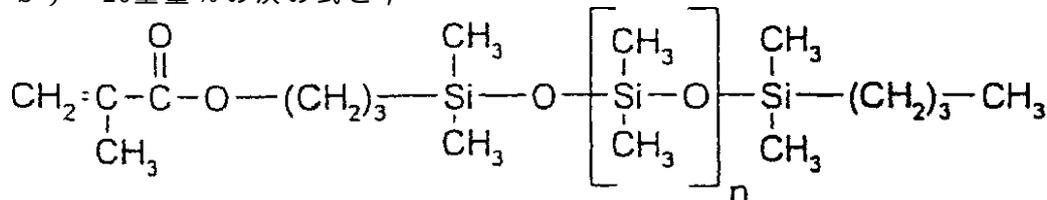
(上式中、nは、5～700の範囲内の整数である)

で表されるシリコンマクロマー；

からなり、重量%がモノマーの全重量に対して算出されるモノマーの混合物から出発して、ラジカル重合により得ることのできるコポリマーを使用することからなる。

本発明の特定の他の実施態様は、

- a) 80重量%のtert-ブチルアクリラートと；
- b) 20重量%の次の式と；



20

(上式中、nは、5～700の範囲内の整数である)

で表されるシリコンマクロマー；

からなり、重量%がモノマーの全重量に対して算出されるモノマーの混合物から出発して、ラジカル重合により得ることのできるコポリマーを使用することからなる。

本発明を実施するのに適したシリコンポリマーの他の特定の種類は、ポリオレフィンの主鎖へシリコンをグラフトさせる共有結合を形成するため、ポリシロキサンマクロマーの末端官能基と反応可能な反応基を含有するポリオレフィン型のポリマーと、末端反応性官能基を有するポリシロキサンマクロマーの反応性押出加工により得ることができるシリコングラフトコポリマーからなる。

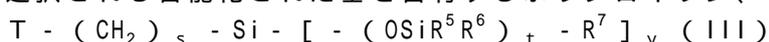
30

これらのポリマーは、それらの調製方法と共に、国際特許出願第95/00578号に記載されている。

反応性のポリオレフィンは、好ましくは、ポリシロキサンマクロマーの末端官能基と反応可能な反応性官能基を含有する、ビニルエステルまたは等価物、(メタ)アクリラート、ブタジエン、ブチレン、アルキルスチレン、スチレン、プロピレンのようなエチレン由来のモノマーのポリマー、またはポリエチレンから選択される。それらは特に、エチレンまたはエチレン誘導体と、カルボキシル官能基を含有するもの、例えば(メタ)アクリル酸；酸無水物の官能基を含有するもの、例えば無水マレイン酸；酸塩化物の官能基を含有するもの、例えば(メタ)アクリロイルクロリド；エステル官能基を含有するもの、例えば(メタ)アクリル酸エステル；またはイソシアナート官能基を含有するものから選択されるモノマーとのコポリマーから選択される。

40

シリコンマクロマーは、好ましくは、ポリシロキサン鎖の末端または該鎖の末端近傍に、アルコール、チオール、エポキシ基、および第1級および第2級アミンからなる群から選択される官能化された基を含有するポリシロキサン、特に、次の一般式(III)：



[上式中、Tは、NH<sub>2</sub>、NHR'、エポキシ、OH、またはSH官能基からなる群から選択され；R<sup>5</sup>

50

、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R'$ は独立して、 $C_1 - C_6$ のアルキル、フェニル、ベンジル、 $C_6 - C_{12}$ のアルキルフェニルまたは水素を示し； $s$ は2～100の数であり； $t$ は0～1000の数であり、 $y$ は1～3の数である]

に相当するものから選択される。それらは、好ましくは5000～300000、さらに好ましくは、8000～200000、特に好ましくは、9000～40000の範囲内の数平均分子量を有する。

本発明の非シリコーン有機モノマーでグラフト化したポリシロキサン骨格を含有するグラフトシリコーンポリマー（類）は、シリコーン[またはポリシロキサン( $Si-O$ ) $n$ ]主鎖を含有しており、少なくとも1つのシリコーンを含有しない有機基が、該鎖の内部、場合によっては少なくとも1つの末端にグラフトしている。

本発明の、非シリコーン有機モノマーでグラフト化したポリシロキサン骨格を含有するポリマーは、市販されている製品であってもよく、または、当業者にとって公知の任意の手段、特に、(i)—または複数のこれらケイ素原子において正しく官能化された出発シリコーンと、(ii)共有結合を形成し、上記シリコーンに担持された官能基（類）と反応しうる官能基によって、それ自体が正しく官能化されている非シリコーン有機化合物との間の反応によって得られるものであってもよい；このような反応の定型的な例としては、 $Si-H$ 基と $CH_2=CH-$ ビニル基とのヒドロシリル化反応、または $-SH$ チオ官能基とこれらと同様のビニル基との反応が挙げられる。

本発明を実施するのに適切な、非シリコーン有機モノマーを含有するグラフト化したポリシロキサン骨格を有するポリマー、並びにそれらの特定の調製方法の具体例は、特に、欧州特許公開第0582152号、国際特許第93/23009号、および国際特許第95/03776号に記載されてお

り、これらの教示は、全体が本記載に含まれるが、限定するものではない。本発明の特に好ましい実施態様において、使用される非シリコーン有機モノマーでグラフト化したポリシロキサン骨格を有するシリコーンポリマーは、エチレン性不飽和基を有する少なくとも1つの非シリコーンアニオン有機モノマーおよび/またはエチレン性不飽和基を有する非シリコーン疎水性有機モノマーと、その鎖の内部に、共有結合を形成する、該非シリコーンモノマーの該エチレン性不飽和基と反応しうる少なくとも1つの官能基、特にチオ官能基を有するシリコーンとの、ラジカル共重合の結果物を含む。

本発明において、エチレン性不飽和基を含有する前記アニオンモノマーは、好ましくは、直鎖状または分枝状で、部分的または全体的に中和されて塩の形態であってもよい不飽和カルボン酸から、単独で、または混合物として選択され、特に、これらのカルボン酸（類）は、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、およびクロトン酸であってよい。適切な塩類は、特に、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、およびアンモニウム塩である。同様に最終グラフトシリコーンポリマーにおいて、不飽和カルボン酸型の少なくとも1つのアニオンモノマーのラジカル（単独）重合の結果物を含む、アニオン性の有機基は、反応後に塩基（水酸化ナトリウム、アンモニア水等）で事後中和して、塩の形態にされることは注目される。

本発明において、エチレン性不飽和基を含有する疎水性モノマーは、好ましくは、アルカノールのアクリル酸エステルおよび/またはアルカノールのメタクリル酸エステルから、単独で、または混合物として選択される。アルカノールは、好ましくは $C_1 - C_{18}$ 、さらに好ましくは $C_1 - C_{12}$ である。好ましいモノマーは、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸イソノニル、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸イソペンチル、 $n$ -ブチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸メチル、 $tert$ -ブチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸トリデシル、および(メタ)アクリル酸ステアリル、またはそれらの混合物からなる群から選択される。

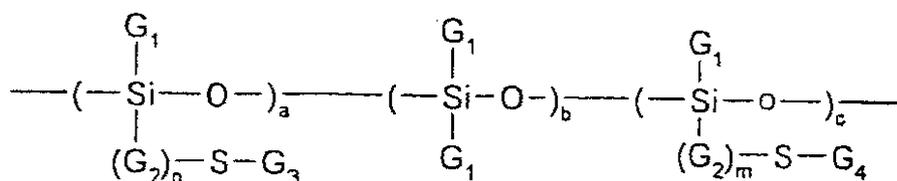
本発明を実施するのに特に適切な、非シリコーン有機モノマーでグラフト化したポリシロキサン骨格を含有するシリコーンポリマーの種類の一つは、次の式(IV)：

10

20

30

40



(IV)

[上式(IV)中、基 $G_1$ は、同一でも異なっていてもよく、水素または $C_1 - C_{10}$ のアルキル基、もしくはフェニル基を表し；基 $G_2$ は、同一でも異なっていてもよく、 $C_1 - C_{10}$ のアルキレン基を表し； $G_3$ は、エチレン性不飽和基を有する少なくとも1つのアニオンモノマーの(単独)重合により得られたポリマー残基を表し； $G_4$ は、エチレン性不飽和基を有する

10

少なくとも1つの疎水性モノマーの(単独)重合により得られたポリマー残基を表し； $m$ および $n$ は、0または1であり； $a$ は0~50の範囲内の整数であり； $b$ は10~350であってよい整数であり； $c$ は0~50の範囲内の整数であり、ここでパラメータ $a$ および $c$ の一方は0とはならない]

の単位をその構造体中に含有するシリコンポリマーからなる。  
好ましくは、上述した式(IV)の単位は、次の特徴の少なくとも1つ、さらに好ましくは全てを有する：

- 基 $G_1$ はアルキル基、好ましくはメチル基を示し；
- $n$ は0ではなく、基 $G_2$ は $C_1 - C_3$ の二価の基、好ましくはプロピレン基を表し；
- $G_3$ は、エチレン性不飽和基を含有するカルボン酸型、好ましくはアクリル酸および/またはメタクリル酸の少なくとも1つのモノマーの(単独)重合により得られたポリマー基を表し；
- $G_4$ は、( $C_1 - C_{10}$ )アルキル(メタ)アクリラート型、好ましくは(メタ)アクリル酸メチルまたはイソブチルの少なくとも1つのモノマーの(単独)重合により得られたポリマー基を表す。

20

式(IV)に相当するシリコンポリマーの具体例は、特に、ポリメチル(メタ)アクリラート型、およびポリ(メタ)アクリル酸型のポリマー単独が混合して、チオプロピレン型の連結鎖を介してグラフトした、ポリジメチルシロキサン類(PDMS)である。

式(IV)に相当するシリコンポリマーの他の具体例として、特に、ポリイソブチル(メタ)アクリラート型のポリマー単位が、チオプロピレン型の連結鎖を介してグラフトした

30

ポリジメチルシロキサン類(PDMS)が挙げられる。  
好ましくは、本発明の非シリコン有機モノマーでグラフト化したポリシロキサン骨格をシリコンポリマーの数平均分子量は、約10000~1000000、さらに好ましくは約10000~100000の範囲内にある。

本発明のグラフトシリコンポリマーは、好ましくは、組成物の全重量に対して0.01~20重量%の範囲内の量で使用される。さらに好ましくは、この量は、0.1~15重量%、特に好ましくは0.5~10重量%の範囲内にある。

本発明の組成物に適切な、好ましくは(メタ)アクリルアミドもしくは(メタ)アクリルアミド誘導体の増粘ポリマーまたはコポリマーとしては、次のポリマー：

(i) (塩基、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたはアミンで)部分的にまたは全体的に中和された2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とアクリルアミドとの架橋したコポリマー、例えば欧州特許公開第503853号公報の実施例1に記載されている生成物；

40

(ii) アクリル酸アンモニウムと(メタ)アクリルアミドとの架橋したもしくは架橋していないコポリマー、例えばヘキスト(Hoechst)社から販売されている製品「パス(PAS)・5193」または「ボゼポール・C・ノウベオー(Bozepol C Nouveau)」の名称で販売されている製品(これらは、仏国特許第2416723号、米国特許第2798053号および米国特許第2923692号公報に記載され、調製されている)；

(iii) (メタ)アクリルアミドと塩化メチルで第4級化したジメチルアミノエチル-メタクリラートとの、架橋したもしくは架橋していないコポリマー、例えば、アライド・

50

コロイド (Allied Colloids) 社から販売されている製品「サルケア (Salcare) ・SC92」、またはヘキスト社から販売されている製品「パス・5194」(これらは、欧州特許公開第395282号公報に記載されている) ;

(iv) それらの混合物 ;

を挙げることができる。

本発明の(メタ)アクリルアミドもしくは(メタ)アクリルアミド誘導体のコポリマーまたはポリマーは、組成物の全重量に対して0.01~20重量%の範囲内の量で使用される。より好ましくは、この量は、0.1~15重量%、さらに好ましくは0.5~10重量%である。

化粧品的または皮膚科学的に許容可能な媒体は、好ましくは、水、または水と化粧品的に許容可能な溶媒、例えば、単独でまたは混合物として使用可能な、モノアルコール、多価

10

アルコール、グリコール、エーテルまたは脂肪酸エステルとの混合物からなる。特に、低級アルコール、例えばエタノールおよびイソプロパノール、多価アルコール、例えばジエチレングリコール、グリコールエーテル、グリコールアルキルエーテル、またはジエチレングリコールアルキルエーテルを挙げることができる。

本発明のグラフトシリコーンポリマーは、前記化粧品的に許容可能な媒体に溶解することもできるし、粒子の水性分散液の形態で使用することもできる。

また、本発明の組成物は、増粘剤、脂肪酸エステル、グリセロールの脂肪酸エステル、シリコーン、界面活性剤、香料、防腐剤、サンスクリーン、タンパク質、ビタミン類、ポリマー、植物性、動物性、鉱物性または合成の油、または化粧品の分野で従来より使用されている任意の他の添加剤から選択される、少なくとも1つの添加剤を含有することができ

20

る。これらの添加剤は、組成物の全重量に対して0~20重量%の範囲内の割合で、本発明の組成物中に存在する。各々の添加剤の厳密な量はその性質によるものであり、当業者によって容易に決定される。

言うまでもなく、当業者であれば、本発明の組成物に固有の有利な特性が、考えられる添加により、悪影響を受けないか、実質的に受けないように留意して、本発明の組成物に添加される任意の化合物(類)を選択するであろう。

本発明の組成物は、ゲル、ミルク、クリーム、比較的増粘したローション、またはムースの形態にすることができる。

これらの組成物は、特に、ヘアセッティングローション、ブロー乾燥用ローション、固定用組成物(ラッカー)およびスタイリング用組成物である。ローションは、種々の形態、特に、気化した形態または泡状形態の組成物を確実に適用するため、エアゾール容器、ポンプ式ディスペンサーボトル、または噴霧器に包装することができる。このような包装形態は、例えば、髪トリートメントまたは固定用のムース、またはラッカー、スプレーを得ようとする場合に用いられる。

30

また、組成物は、洗髪、染色、脱色、パーマネットウエーブ処理または髪のストレート化の前もしくは後において適用される、すすがれるまたはすすがれない組成物、シャンプーとすることもできる。

本発明の組成物がエアゾールムースまたはラッカーを得るために、エアゾールの形態に包装される場合、揮発性炭化水素、例えばn-ブタン、プロパン、イソブタン、ペンタン、塩化および/またはフッ化した炭化水素およびそれらの混合物から選択可能な、少なくとも1つの噴霧剤を含有する。また、噴霧剤として、圧縮された空気、二酸化炭素、一酸化二窒素、ジメチルエーテル、または窒素、およびそれらの混合物を使用することもできる。

40

本発明の他の主題は、上述した組成物を髪に適用し、ついで任意に水ですすぐことからなる、ヒトの髪等のケラチン物質のトリートメント方法にある。

以下に示す実施例により、本発明を十分に例証するが、記載された実施例は、本発明を限定するものではない。

実施例

実施例1 コンディショナー

50

- 3 - プロピルチオ - ポリイソブチル - メタクリラート基を含有するポリメチル / メチルシロキサン構造の式 (IV) のグラフトシリコーンポリマー 2g ( 活性物質 )
- アライド・コロイド社からサルケア・SC・92の名称で販売されている、50%の油中分散液としての、架橋したアクリルアミド / トリメチルエチルアンモニウム - メタクリラート
- クロリド ( 42/58 ) のコポリマー 2g ( 活性物質 )
- 香料、防腐剤 適量
- 水 全体を100gにする量

NaOHでpH7に調整した。

#### 実施例 2 コンディショナー

- 3 - プロピルチオ - ポリメタクリル酸基と 3 - プロピルチオ - ポリメチル - メタクリラート基を含有するポリメチル / メチルシロキサン構造の式 (IV) のグラフトシリコーンポリマー 1g ( 活性物質 ) 10
- 欧州特許公開第503853号公報の実施例 1 に記載されている生成物のような、イソパラフィン / 水の混合物における40%の転化エマルジョンとしての、架橋したアクリルアミド / 2
- アクリルアミド - メチルプロパンスルホン酸のコポリマー 1g ( 活性物質 )
- 350cstのポリジメチルシロキサン 1g
- 香料、防腐剤 適量
- 水 全体を100gにする量

NaOHでpH6に調整した。

20

## フロントページの続き

合議体

審判長 竹林 則幸

審判官 松浦 新司

審判官 小柳 正之

- (56)参考文献 特開平3 - 128311 (JP, A)  
特開平3 - 128312 (JP, A)  
特開平6 - 92825 (JP, A)  
特開平3 - 76713 (JP, A)  
特開平2 - 247110 (JP, A)  
特開平2 - 132141 (JP, A)  
特表平7 - 508060 (JP, A)  
国際公開第95/00108 (WO, A1)  
特表平7 - 508027 (JP, A)  
国際公開第95/03776 (WO, A1)  
仏国特許公開第2709955 (FR, A1)  
特開平3 - 8432 (JP, A)  
特開平2 - 258709 (JP, A)  
特開平2 - 279617 (JP, A)  
特開平2 - 262511 (JP, A)  
特開平5 - 4913 (JP, A)  
特開昭54 - 119025 (JP, A)  
特開平3 - 128909 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

A61K 7/00-7/50

CA(STN)

- (54)【発明の名称】少なくとも1つのグラフトシリコーンポリマーと少なくとも1つの(メタ)アクリルアミドもしくは(メタ)アクリルアミド誘導体の増粘ポリマーまたはコポリマーを含有するケラチン物質のトリートメント用組成物およびその使用