

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3766441号
(P3766441)

(45) 発行日 平成18年4月12日(2006.4.12)

(24) 登録日 平成18年2月3日(2006.2.3)

(51) Int. Cl.		F I
A 6 1 K	8/02	(2006.01)
A 6 1 K	8/894	(2006.01)
A 6 1 Q	5/06	(2006.01)
	A 6 1 K	8/02
	A 6 1 K	8/894
	A 6 1 Q	5/06

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平10-500125	(73) 特許権者	590003065
(86) (22) 出願日	平成9年4月28日(1997.4.28)		ユニリーバー・ナムローゼ・ベンノート
(65) 公表番号	特表2000-514407(P2000-514407A)		シヤープ
(43) 公表日	平成12年10月31日(2000.10.31)		オランダ国、3013・エイエル・ロッテ
(86) 国際出願番号	PCT/EP1997/002287		ルダム、ヴェーナ 455
(87) 国際公開番号	W01997/046213	(74) 代理人	100062007
(87) 国際公開日	平成9年12月11日(1997.12.11)		弁理士 川口 義雄
審査請求日	平成16年2月27日(2004.2.27)	(72) 発明者	フアリニアルツ、ジョージフ・レイモンド
(31) 優先権主張番号	08/655,171		アメリカ合衆国、コネチカット・0660
(32) 優先日	平成8年5月30日(1996.5.30)		5、ブリッジポート、パイワテイル・レイ
(33) 優先権主張国	米国(US)	(72) 発明者	トレフニー、スーザン・カイ
			アメリカ合衆国、イリノイ・62002、
			アルトン、ランダム・ストリート・714

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコンコポリオール配合ヘアスプレー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

非泡状の(non-foaming)ヘアスプレー組成物であって、

i) 0.5 ~ 10重量%の薄膜形成性樹脂、

ii) 0.02 ~ 0.5重量%のプロポキシ化非エトキシ化シリコンコポリオール、および

iii) 該樹脂および該シリコンコポリオールを毛髪上に送達するのに有効な量にて存在し、組成物全量の5 ~ 17.2重量%の水を含む化粧上許容され得る担体からなる上記組成物。

【請求項2】

シリコンコポリオールが0.05 ~ 0.3重量%の量にて存在する、請求の範囲第1項に記載の組成物。

【請求項3】

樹脂が2 ~ 6重量%の量にて存在する、請求の範囲第1項に記載の組成物。

【請求項4】

プロポキシ化非エトキシ化シリコンコポリオールが次の構造

クロメチコン”) であり得るシリコーン流体およびシリコーンロウの混合物からなる。該シリコーンロウは、約 1,600 ~ 約 2,000 の分子量を有するジメコンコポリオールであり得るが、しかし体温において固体または半固体であることが必要とされかつ水中に不溶性および化粧用油中に不溶性またはわずかにのみ可溶性でなければならない。

米国特許 4,871,529 (スラメック) は、多量の疎水性シリコーン化合物またはポリマーの使用を必要とすることなく、シルウェット (SILWETT) L-7602 (登録商標) 界面活性剤 (親水性ポリエチレンオキシドユニットを含有するシロキサンユニットに関して比較的高量の疎水性ジメチルシロキサンユニットを含有する) がエタノール性溶媒系ヘアスプレー組成物に疎自己性 (autophobic) 性質を付与することを報告する。

10

米国特許 4,871,529 は有意的有益性を或るシリコーンコポリオールについて見つけるけれども、これらは比較的低量の水を有する系においてのみ満足であることが示されている。比較的高水含有率例えば 10 重量% を越える水のレベルを有する系においてくし通し適性、スプレー効率および更に抑泡性さえも改善する必要がある。

従って、本発明の目的は、くし通し適性およびスプレー効率を改善するシリコーンコポリオールを有するヘアスプレー組成物を提供することである。

本発明の別の目的は、比較的高水含有率の溶媒系において望ましくない起泡を避けるシリコーンコポリオールを有するヘアスプレー組成物を提供することである。

本発明のこれらのおよび他の目的は、次の要約および詳細な議論を通じて一層容易に明らかになる。

20

本発明の要約

ヘアスプレー組成物であって、

i) 0.5 ~ 10 重量% の薄膜形成性樹脂、

ii) 0.02 ~ 0.5 重量% のプロポキシ化非エトキシ化シリコーンコポリオール、および

iii) 該樹脂および該シリコーンコポリオールを毛髪上に送達するのに有効な量にて存在する化粧上許容され得る担体を含む上記組成物が提供される。

本発明のヘアスプレー組成物は、追加的に、更なる量の疎水性シリコーン化合物またはポリマーを含み得る。例示的なものは、ジメチルシロキサン環式ペンタマー、ジメチルシロキサン環式テトラマーまたは 25 における粘度において約 2.0 センチストークスの好ましくは約 10 センチストークスより大きくない低粘度ポリジメチルシロキサン流体、並びにそれらの混合物である。それらの量は、総ヘアスプレー組成物の 0.02 重量% ないし 0.5 重量% の範囲にあり得る。一層好ましくは、ここにおいて用いられるプロポキシ化シリコーンコポリオールと該疎水性シリコーン化合物またはポリマーの比率は 3 : 1 ないし 1 : 3 好ましくは 2 : 1 ないし 1 : 2 の範囲最適には 1 : 1 であり、しかも両者の総量は最良にはヘアスプレー組成物の 0.1 重量% ないし 0.2 重量% の範囲にある。

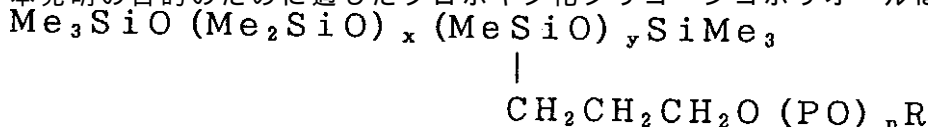
30

本発明の詳細な記載

プロポキシ化非エトキシ化シリコーンコポリオールが毛髪への薄膜形成性樹脂の送達を改善し得る、ということが今般発見された。これらのコポリオールを有する組成物はまた、髪上にスプレーされるとき、くし通し適性を向上しおよび起泡を最小にする。

40

本発明の目的のために適したプロポキシ化シリコーンコポリオールは、次の構造



[ここで、

x は、1 ~ 500 の値を有し、

y は、1 ~ 500 の値を有し、

R は、水素または C₁ ~ C₄ アルキルであり、

50

n は、1 ~ 400 の値を有し、
 Me は、メチルであり、そして
 PO は、1, 2 - プロピレンオキシドである]
 を有し得る。

好ましくは、R は、アルキル基最も特にブチル基である。コポリオールの分子量は、500 ~ 30,000 好ましくは 1,000 ~ 10,000 最適には 2,000 ~ 5,000 の範囲にあり得る。本発明の例示的なものは、R がブチルであって 3,000 の分子量を有するシルウェット (Silwet) (登録商標) L-7500 である。

プロポキシ化シリコンコポリオールの量は、0.02 ~ 0.5 重量% 好ましくは 0.05 ~ 0.3 重量% 最適には 0.075 ~ 0.3 重量% の範囲にあり得る。

10

本発明のプロポキシ化シリコンコポリオールは、挙げられた濃度範囲から明白であるように、非常に低い濃度にて有効である。これは、くし通し適性、スプレー効率および更に抑泡性さえも有益性を得る一方、コストを最小にするという利点を有する。実際、過剰量のシリコンは、風または頭の動きの作用にもかかわらず整髪外観を保有する髪的能力に言及する用語である“腰”の損失をもたらす得る、ということが知られている。

本発明の組成物中に用いられるヘアスプレー用樹脂は、溶媒および他の担体の揮発性成分の蒸発後薄膜を形成しかつ使用者の整った髪を保持することが可能であるべきである。ヘアスプレー用樹脂は、よく知られた商品である。それらは、典型的には、樹脂質ポリマーを値において陽イオン性、陰イオン性、両性または非イオン性にする基を含有する樹脂質ポリマーである。最適なスプレー適性を与えるために、ヘアスプレー組成物において用いられる樹脂は典型的には 5,000 ~ 100,000 の数平均分子量の範囲にあり、しかして 10,000 ~ 50,000 が一層好ましい。10,000 ~ 50,000 の範囲の数平均分子量の樹脂は、典型的には、ポンプ式ディスペンサーでもって用いられる。

20

ヘアスプレー用樹脂の量は、0.5 ~ 10 重量% 好ましくは 2 ~ 6 重量% の範囲にある。陰イオン性ヘアスプレー用樹脂の例は、ビニルアセテートおよびクロトン酸のコポリマー、ビニルアセテートのターポリマー、クロトン酸およびビニルネオデカノエートのようなアルファ分枝状飽和脂肪族モノカルボン酸のビニルエステル、およびメチルビニルエーテルおよびマレイン酸無水物 (モル比約 1 : 1) のコポリマーであって、かかるコポリマーがエタノールまたはブタノールのような 1 ~ 4 個の炭素原子を含有する飽和脂肪族アルコールで 50% エステル化されている該コポリマー、並びにメタクリル酸、ブチルアクリレートおよびエチルメタクリレートのターポリマー (現在のところ好ましいアクリルポリマーである) のような陰イオン性基含有部としてアクリル酸またはメタクリル酸を含有するアクリルコポリマーおよびターポリマーである。本発明の組成物において用いられ得るアクリルポリマーの別の例は第 3 級ブチルアクリルアミド、アクリル酸およびエチルアクリレートのポリマーであり、しかしてこれはバspf・コープ社により名称ウルトラホールド (ULTRAHOLD) 8 (CTFA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association) の名称: アクリレート/アクリルアミドコポリマー) 下で商業的に販売されている。

30

本発明の両性ポリマーは、t-ブチルアミノエチルメタクリレートのようなモノマーに由来する陽イオン性基並びにアクリル酸またはメタクリル酸のようなモノマーに由来するカルボキシル基を含有し得る。本発明において用いられ得る適当な両性ポリマーはナショナル・スターチ・アンド・ケミカル・コーポレーション社により商標アムフォマー (AMP HOMER) 下で販売されており、しかしてこれは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の CTFA 名により同定される。アムフォマーは、米国特許第 4,192,861 号において N-tert-オクチルアクリルアミド、メチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、アクリル酸および t-ブチルアミノエチルメタクリレートのポリマーであると記載されている。

40

非イオン性ヘアスプレー用樹脂の例は、N-ビニルピロリドンのホモポリマーおよび N-ビニルピロリドンとビニルアクリレートのような適合性非イオン性モノマーとのコポリマ

50

一、並びにエチルアクリレート、ブチルメタクリレートおよびメチルメタクリレートのターポリマーである。N - ビニルピロリドン を基剤とした非イオン性ポリマーを含有するヘアスプレー用樹脂は、ヴァランの米国特許第 3, 914, 403 号に教示されている。陽イオン性ヘアスプレー用樹脂の例は、ジメチルアミノエチルメタクリレートのような低級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モノマーのようなアミノ官能性アクリレートモノマーとN - ビニルピロリドンまたはアルキルメタクリレート（メチルメタクリレートおよびエチルメタクリレートのような）およびアルキルアクリレート（メチルアクリレートおよびブチルアクリレートのような）のような適合性モノマーとのコポリマーである。N - ビニルピロリドンを含有する陽イオン性ポリマーは、ISPコーポレーション社から商業的に入手できる（商標コポリマー（Copolymer）937下

10

で販売されているもののような）。当該技術において知られているように、カルボキシル基を含有しかつ水不溶性であるコポリマーは、通常、それらの中和された水溶性形態にて用いられる。本発明のヘアスプレー組成物において含まれ得る適当な中和剤は、アミン特にアミノアルコール好ましくは2 - アミノ - 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオールおよび2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノール（CTFA名はアミノメチルプロパノールである）である。同様に、アミンを含有する髪固定性ポリマーは、それらを比較的水溶性にすることが所望される場合、それらの酸塩の形態にて用いられ得る。

本発明のヘアスプレー組成物はまた、樹脂およびシリコンコポリオールを毛髪上に送達するための化粧上許容され得る液状担体を含む。該担体は、該樹脂が可溶性である溶媒を含む。通常、これは、エタノール、イソプロパノールまたは第3級ブタノールのようなC₁ ~ C₄アルカノール、水およびそれらの混合物である。最も好ましいものは、エタノール、特にエタノールと水との混合物である。担体の量は、70 ~ 99重量%好ましくは80 ~ 95重量%の範囲にある。最小量の水を用いることが、一般に得策である。水は、髪のカールを解く傾向にある。或るタイプの配合物について、溶媒系の30重量%まで好ましくは5 ~ 15重量%は水であり得る。

20

本発明のヘアスプレー組成物は、噴射剤充填エアゾール容器またはポンプ式スプレー容器である容器から小出しされ得る。これらの容器は、当業者に周知である。それらは、アメリカン・ナショナル・カン・コープ社およびコンチネンタル・カン・コープ社のような様々な製造業者から商業的に入手できる。

30

ヘアスプレー組成物が加圧エアゾール容器から小出しされることになっているとき、噴射剤が必要である。噴射剤は該組成物と混合され得、そして総ヘアスプレー組成物の10 ~ 80重量%からなり得る。一層好ましくは、ヘアスプレー組成物において通常用いられるタイプの20%と50%の間の揮発性炭化水素噴射剤（プロパン、n - ブタンおよびイソブタンのような3 ~ 4個の炭素原子の液化低級炭化水素を含み得る）が用いられる。用いられ得る他の噴射剤の例は、トリクロロフルオロメタン、ジクロロフルオロメタンおよび1, 2 - ジクロロ - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタン並びにそれらの混合物のような低沸騰性クロロフルオロ炭化水素である。噴射剤の他の例は、ジメチルエーテル、窒素および二酸化炭素である。生態学的理由のため、炭化水素噴射剤がクロロフルオロ炭化水素より一般に好ましい。

40

その代わりに、アメリカン・ナショナル・カン・コープ社から商標セプロ（SEPRO）下で販売されているタイプの二区画室缶のような、噴射剤がヘアスプレー組成物との接触から分離されている加圧エアゾール容器が用いられ得る。

ヘアスプレー組成物は、慣用のやり方で製造される。中和剤が用いられることになっている場合、それは溶媒中に溶解され、そして次いで樹脂が添加されそして均質溶液が得られるまで混合される。その代わりに、樹脂が溶媒中に溶解され得（中和なしで分散されるのに十分可溶性である場合）、そして次いで中和剤が添加され得る。別のやり方では、樹脂は単に溶媒中に溶解されそしてその後シリコンコポリオールおよび追加的揮発性シリコン流体が添加され得、しかしてその後香料、可塑剤（グリコール、フタレートエステルおよびグリセリンのような）、エモリエント剤、滑剤および浸透剤（ラノリン化合物のよ

50

うな)、蛋白質加水分解物および他の蛋白質誘導体、染料、色味剤および他の着色剤、増粘剤、腐食防止剤、パンテノール、保存剤等のような該組成物の性質を改善するべき追加的な随意的添加剤が添加され得る。

本発明のヘアスプレー組成物はまた、カルボキシル基を含有する樹脂を中和するためのラウラミドプロピルジメチルアミンのような $C_{12} \sim C_{30}$ 長鎖アミンを用い得る。好ましくは、樹脂中に存在するカルボキシル基の40%までが該長鎖アミンで中和され、そして次いでカルボキシル基の残部がアミノメチルプロパノールのような別の水溶性アミンで中和される。髪についての改善された接着性を有するヘアスプレー組成物は、かかる長鎖アミン中和剤の使用を通じて得られ得る。

次の例は、本発明の様々な側面を示すために与えられている。別段指摘がなければ、これらの例において用いられている部および百分率はすべて重量による。

例 1 ~ 5

本発明の典型的な組成物が、下記の表に例示されている。

成 分	例 (重量%)				
	1	2	3	4	5
アクリレートコポリマー	7.5	5.5	6.0	4.0	5.0
ラウラミドプロピルジメチルアミン	0.8	0.6	0.6	0.5	0.5
アミノメチルプロパノール	0.4	0.4	0.3	0.4	0.4
イソデシルネオペンタノエート	0.3	0.3	0.2	0.1	0.2
プロポキシ化ジメチコンコポリオール	0.3	0.15	0.1	0.3	0.15
シクロメチコン	0.15	0.15	0.2	0.2	0.15
セテス-10	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
芳香剤	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
毛髪ケラチンアミノ酸	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
フィタントリオール	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
ベンゾフェノン-4	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
塩化ナトリウム	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
アロエ・ベラゲル	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
ビタミンEアセテート	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
水	11.5	13	15	10	9.5
エタノール	残余	残余	残余	残余	残余

例 6

この例は、ヘアスプレー組成物の物理的性質に対する種々のシリコンコポリオールの効果を評価する。ジメチコンコポリオールが、次のベース配合物中に混入された。

成 分	重量%
エタノール	76.8
アミノメチルプロパノール	0.5
レシン (Resyn) (登録商標) 28-2930*	4.5
脱イオン水	17.2

* レシン (Resyn) (登録商標) 28-2930は、ナショナル・スターチ・アンド・ケミカル・コーポレーション社の2%の揮発性分を有するビニルアセテート、クロトン酸およびビニルネオデカノエートのカルボキシル化ビニルアセテートターポリマーである。

次のシルウェット (Silwet) (登録商標) ジメチコンコポリオールを、上記のベース配合物中に各々0.075%、0.15%および0.3%のレベルにて混入した。即ち、シルウェット (Silwet) L-7500 (PO)、シルウェット (Silwet) L-7602 (EO) およびシルウェット (Silwet) L-7622 (EO)。生じた生成物を、14%のA-75噴射剤で加圧した。粒子サイズ分析を、マルヴェロン・インストルメント社のマスターサイザー (Mastersizer) Xにて遂行した。用語を理解するために、 $D(0, 5)$ 、 $D(0, 1)$ および $D(0, 9)$ は、それぞれ粒子サイズの50%、10%および90%がこの値より小さいことを表す。 $D(4, 3)$ は容積分布から導かれた平均直径を表し、そして $D(3, 2)$ 即ち “サウター平均 (sauter mean)” は粒子の総表面積に対する総容積の比率を表す。

スプレー泡特性を、スライドガラス試験により測定した。製品を、汚れのない1インチ×3インチの顕微鏡スライドガラスから8インチ離れて2秒間スプレーした。次いで、組成物を風乾し、そして乾燥時の薄膜の外観を評価した。評価スケールは、次の通りであった。

- 0 = 泡なし
- 1 = わずかに起泡
- 2 = 幾分起泡
- 3 = 比較的多く起泡

10

20

30

シリコンコンポリオール	d(0,5)	d(0,1)	d(0,9)	d(4,3)	d(3,2)	泡評価
0.075% シルウェットL-7500	82.33	33.27	173.49	93.70	54.37	0
0.15% シルウェットL-7500	81.27	32.29	176.24	93.57	53.37	0
0.30% シルウェットL-7500	85.81	32.72	180.81	97.12	53.94	0
0.075% シルウェットL-7602	90.29	34.86	184.81	100.76	56.37	2
0.15% シルウェットL-7602	93.49	35.75	189.53	103.70	58.65	2
0.30% シルウェットL-7602	100.27	38.13	204.52	111.16	64.31	2
0.075% シルウェットL-7622	93.09	34.86	189.37	103.26	56.84	3
0.15% シルウェットL-7622	101.68	36.58	204.97	111.63	60.87	3
0.30% シルウェットL-7622	105.81	39.15	212.95	116.45	65.28	3

上記の表において示された泡評価値は、全プロポキシ化ジメチコンコンポリオールであるシルウェット (Silwet) L-7500 について優秀であった。対照的に、両者共全エトキシ化であるシルウェット (Silwet) L-7602 および L-7622 についての配合物は、有意的な起泡問題を有することが分かった。シルウェット (Silwet) L-7500 はまた、粒子サイズを増大するというマイナスの特性を避けることを十分に果たすことが示された。

10

20

30

40

フロントページの続き

審査官 岩下 直人

(56)参考文献 特開平04 - 230616 (JP, A)
国際公開第95 / 023581 (WO, A1)
特開平05 - 092911 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

A61K 8/02

A61K 8/894

A61Q 5/06