

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6141823号
(P6141823)

(45) 発行日 平成29年6月7日 (2017.6.7)

(24) 登録日 平成29年5月12日 (2017.5.12)

(51) Int. Cl.

F I

A 6 1 K 8/87 (2006.01)

A 6 1 K 8/87

A 6 1 K 8/34 (2006.01)

A 6 1 K 8/34

A 6 1 Q 5/06 (2006.01)

A 6 1 Q 5/06

C 0 8 G 18/08 (2006.01)

C 0 8 G 18/08 O O 4

C 0 8 G 18/65 (2006.01)

C 0 8 G 18/65 O 2 3

請求項の数 13 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-500367 (P2014-500367)
 (86) (22) 出願日 平成24年3月21日 (2012.3.21)
 (65) 公表番号 特表2014-510176 (P2014-510176A)
 (43) 公表日 平成26年4月24日 (2014.4.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2012/054976
 (87) 国際公開番号 W02012/130683
 (87) 国際公開日 平成24年10月4日 (2012.10.4)
 審査請求日 平成27年3月20日 (2015.3.20)
 (31) 優先権主張番号 11159697.9
 (32) 優先日 平成23年3月25日 (2011.3.25)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

前置審査

(73) 特許権者 512137348
 バイエル・インテレクチュアル・プロパティ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング
 Bayer Intellectual Property GmbH
 ドイツ40789モンハイム・アム・ライン、アルフレート・ノーベル・シュトラッセ10番
 (74) 代理人 100114188
 弁理士 小野 誠
 (74) 代理人 100119253
 弁理士 金山 賢教
 (74) 代理人 100124855
 弁理士 坪倉 道明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 頭髮用化粧品のためのポリウレタンウレア混合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化粧品において、エタノールおよび水を含む溶媒混合物と共に使用する、ポリウレタンウレアの使用であって、該ポリウレタンウレアが、

- a) ポリイソシアネート成分、
 b) 400および 8000 g / モルの数平均分子量を有する、少なくとも1つのポリマーポリオール成分、
 c) 少なくとも1つの親水化成分、および
 d) アミノ官能性鎖延長剤成分、
 を反応させることにより得られるポリウレタンウレアであって、
 ここで、該ポリイソシアネート成分 a) は、75モル%を超えるイソホロンジイソシアネートを含み、および該アミノ官能性鎖延長剤成分 d) は、85モル%のイソホロンジアミンを含む、ポリウレタンウレアの使用。

【請求項 2】

ポリイソシアネート成分 a) は、イソホロンジイソシアネートを 80モル%含んでなることを特徴とする、請求項 1 に記載のポリウレタンウレアの使用。

【請求項 3】

ポリマーポリオール成分 b) は、1.5 ~ 6 の OH 官能価を有することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のポリウレタンウレアの使用。

【請求項 4】

ポリマーポリオール成分 b) は、ポリエステルを含んでなることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載のポリウレタンウレアの使用。

【請求項 5】

親水化成分 c) は、アニオンの親水性化成分であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載のポリウレタンウレアの使用。

【請求項 6】

アミノ官能性鎖延長剤成分 d) は、イソホロンジアミンを 95 モル%含んでなることを特徴とする、請求項 5 に記載のポリウレタンウレアの使用。

【請求項 7】

溶媒混合物および請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに規定されているポリウレタンウレアを含んでなる化粧品組成物であって、該溶媒混合物は、エタノールおよび水を含んでなる、化粧品組成物。

【請求項 8】

溶媒混合物は、エタノールを 10 重量%および 98 重量%含んでなることを特徴とする、請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 9】

溶媒混合物は、水とエタノールからなることを特徴とする、請求項 7 または 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

0.1 重量%および 30 重量%のポリウレタンウレアを含んでなることを特徴とする、請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の組成物。

【請求項 11】

10 重量%および 98 重量%の溶媒混合物を含んでなることを特徴とする、請求項 7 ~ 10 のいずれか 1 つに記載の組成物。

【請求項 12】

化粧品における、請求項 7 ~ 11 のいずれか 1 つに記載の化粧品組成物の使用。

【請求項 13】

請求項 7 ~ 11 のいずれか 1 つに記載の化粧品組成物を毛髪へ適用する、ヘアスタイルを形成する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、頭髮用化粧品の分野において、特に従来使用される溶媒での混合物の形態で、用いることができる特定のポリウレタンウレアに関する。本発明の更なる対象は、化粧品におけるポリウレタンの使用、ポリウレタンウレアを含んでなる化粧品組成物、化粧品における化粧品組成物の使用および化粧品組成物を用いてヘアスタイルを形成する方法である。

【背景技術】

【0002】

種々のヘアスタイルは、ヘアセット用組成物として知られる生成物を用いて創作され、および安定化される。ヘアセット用組成物は、ほとんどの場合、ムースセット用組成物またはヘアスプレーの形態であり、その組成はほとんど同じである。ムースセット用組成物は、ヘアスタイルを形作るために助剤として湿った髪へ適用される。これとは対照的に、ヘアスプレーは、ヘアスタイルを固定するために、乾燥した、すでにスタイリングされた髪へ適用される。

【0003】

ヘアスプレーおよびムースセット用組成物の場合、ヘアスタイルを固定または創作するための組成物は、通常、エアロゾル容器、スクイズボトルから、またはポンプ、スプレーまたは発泡器具により噴霧し得る調製物の形態であり、この調製物は、皮膜形成性天然または合成ポリマーのアルコール溶液またはアルコール水溶液からなる。これらのポリ

10

20

30

40

50

マーは、非イオン性、カチオン性、両性またはアニオン性ポリマーの群から選択することができる。

【 0 0 0 4 】

先行技術に使用される皮膜形成性ポリマーは、アクリレートに基づくアニオン性または両性ポリマーである場合が多い。しかしながら、皮膜形成剤としてのポリウレタンおよびポリウレタンウレアの使用も知られている。従って、例えば、ヘアセット用組成物は、水不溶性非水分散性イソシアネート官能性ポリウレタンプレポリマーをアミノ官能性化合物と反応させることにより得られるポリウレタンウレアを得る WO 2 0 0 9 / 1 1 8 1 0 5 A 1 に記載されている。これに開示されたヘアセット用組成物は、ヘアスタイルを安定化するために非常に適している。しかしながら、透明な混合物は、既知の水系ポリウレタンウレアから製造することができない。この理由のために、毛髪用化粧品の分野に従来使用される溶媒、例えば水とエタノール等を含んでなる系は曇っている。これは、多くの応用にとって不利であると考えられる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】国際公開第 2 0 0 9 / 1 1 8 1 0 5 号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

20

従って、本発明の課題は、WO 2 0 0 9 / 1 1 8 1 0 5 A 1 から既知の系の有利な固定特性を有し、および透明混合物を、化粧品の分野に従来使用される溶媒中で更に製造することができるポリウレタンウレアを提供することであった。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

上記目的は、

- a) 単一ポリイソシアネート成分、
- b) 少なくとも 1 つのポリマーポリオール成分、
- c) 少なくとも 1 つの親水化成分、および
- d) 単一アミノ官能性鎖延長剤成分

30

を反応させることにより得られ、ここで、ポリイソシアネート成分 a) は、> 7 5 モル% イソホロンジイソシアネート (IPDI) を含み、およびアミノ官能性鎖延長剤成分 c) は、> 7 5 モル% イソホロンジアミン (IPDA) を含んでなるポリウレタンウレアによる本発明に従って達成される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 8 】

(原文に記載なし)

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 9 】

本発明によれば、アミノ官能性鎖延長剤成分は、2 つのイソシアネート反応性アミノ基を有し、および親水化基を有さない少なくとも 1 つの化合物を含んでなる成分を意味すると理解される。

40

【 0 0 1 0 】

本発明によるポリウレタンウレアの第 1 の好ましい実施態様によれば、ポリイソシアネート成分 a) は、8 0 モル%、好ましくは 8 5 モル%、更に好ましくは 9 5 モル%、特に好ましくは 1 0 0 モル% の IPDI を含んでよい。

【 0 0 1 1 】

IPDI に加えて 2 5 モル% 未満のモル分率において用いることができる成分 a) の更なるポリイソシアネートは、当業者にそれ自体既知である 2 の NCO 官能価を有する芳香族、芳香脂肪族、脂肪族または脂環式ポリイソシアネートである。

50

【 0 0 1 2 】

このようなポリイソシアネートの例は、1, 4 - ブチレンジイソシアネート、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、2, 2, 4 および / または 2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、異性体ビス (4, 4' - イソシアナトシクロヘキシル) メタンまたはこれらの任意の所望の異性体含有量の混合物、1, 4 - シクロヘキシレンジイソシアネート、1, 4 - フェニレンジイソシアネート、2, 4 - および / または 2, 6 - トリレンジイソシアネート、1, 5 - ナフチレンジイソシアネート、2, 2' - および / または 2, 4' - および / または 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 3 - および / または 1, 4 - ビス (2 - イソシアナトプロパ - 2 - イル) ベンゼン (TMXDI)、1, 3 - ビス (イソシアナトメチル) ベンゼン (XDI)、C1 ~ C8 - アルキル基を有するアルキル 2, 6 - ジイソシアナトヘキサノエート (リシンジイソシアネート) および 4 - イソシアナトメチル 1, 8 - オクタレンジイソシアネート (ノナントリイソシアネート) およびトリフェニルメタン 4, 4', 4'' - トリイソシアネートである。

10

【 0 0 1 3 】

前述のポリイソシアネートと同様に、ウレットジオン、イソシアヌレート、ウレタン、アロファネート、ピウレット、イミノオキサジアジンジオンおよび / またはオキサジアジントリオン構造を有する変性ジイソシアネートまたはトリイソシアネートを部分的に併用することも可能である。

20

【 0 0 1 4 】

これらは好ましくは、専ら脂肪族的におよび / または脂環式的に結合したイソシアネート基および 2 ~ 4、好ましくは 2 ~ 2.6、特に好ましくは 2 ~ 2.4 の混合物の平均 NCO 官能価を有する上記の型のポリイソシアネートまたはポリイソシアネート混合物である。

【 0 0 1 5 】

更なるポリイソシアネートを、IPDIに加えて成分 a) に用いる場合、特に好ましいのは、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、異性体ビス (4, 4' - イソシアナトシクロヘキシル) メタンおよびその混合物を用いることである。

【 0 0 1 6 】

同様に好ましいのは、ポリマーポリオール成分 b) は、400 および 8000 g/mol、特に好ましくは 600 ~ 3000 g/mol の数平均分子量および / または 1.5 ~ 6、好ましくは 1.8 ~ 3、特に好ましくは 1.9 ~ 2.1 の平均 OH 官能価を有する場合である。

30

【 0 0 1 7 】

ポリマーポリオール成分 b) は、ポリエステル、好ましくはアジピン酸に基づくポリエステルを含むか、またはポリエステル、好ましくはアジピン酸に基づくポリエステルからなる場合、同様に有利である。

【 0 0 1 8 】

ポリマーポリオール成分 b) の可能な成分は、ポリウレタン被覆技術においてそれ自体知られているポリエステルポリオール、ポリアクリレートポリオール、ポリウレタンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリアクリレートポリオール、ポリウレタンポリアクリレートポリオール、ポリウレタンポリエステルポリオール、ポリウレタンポリエーテルポリオール、ポリウレタンポリカーボネートポリオールおよびポリエステルポリカーボネートポリオールである。これらは、b) において個々に、または互いに任意の所望の混合物として用いることができる。

40

【 0 0 1 9 】

ポリエステルポリオールは、例えばそれ自体既知のジオールおよび任意にトリオールおよびテトラオールと、ジカルボン酸および任意にトリカルボン酸、テトラカルボン酸またはヒドロキシカルボン酸またはラクトンとの重縮合物である。遊離カルボン酸の代わりに、低級アルコールの対応するポリカルボン酸無水物または対応するポリカルボン酸エステ

50

ルを、ポリエステル製造のために用いることもできる。

【0020】

これに適しているジオールの例は、エチレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリアルキレングリコール、例えばポリエチレングリコール等、および1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ブタンジオール(1,3)、ブタンジオール(1,4)、ヘキサジオール(1,6)および異性体、ネオペンチルグリコールまたはネオペンチルグリコールヒドロキシピバレートであり、ヘキサジオール(1,6)および異性体、ネオペンチルグリコールおよびネオペンチルグリコールヒドロキシピバレートは好ましい。更に、ポリオール、例えばトリメチロールプロパン、グリセロール、エリトリトール、ペンタエリトリトール、トリメチロールベンゼンまたはトリスヒドロキシエチルイソシアヌレート等を使用することもできる。

10

【0021】

用いることができるジカルボン酸は、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、グルタル酸、テトラクロロフタル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、マロン酸、スベリン酸、2-メチルコハク酸、3,3-ジエチルグルタル酸および/または2,2-ジメチルコハク酸である。対応する無水物を、酸源として使用することもできる。

【0022】

エステル化されるポリオールの平均官能価が2を超えるものである場合、モノカルボン酸、例えば安息香酸およびヘキサンカルボキシル酸等をさらに併用することも可能である。

20

【0023】

好ましい酸は、前述の型の脂肪族または芳香族酸である。特に好ましいのは、アジピン酸、イソフタル酸および任意にトリメリット酸であり、極めて特に好ましいのはアジピン酸である。

【0024】

末端水酸基を有するポリエステルポリオールの製造において反応物として併用することができるヒドロキシカルボン酸は、例えばヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシデカン酸、ヒドロキシステアリン酸等である。適当なラク톤は、カプロラクトン、ブチロラクトンおよび同族体である。好ましいのはカプロラクトンである。

30

【0025】

成分b)では、400~8000 g/mol、好ましくは600~3000 g/molの数平均分子量Mnを有する、ヒドロキシ基を有するポリカーボネート、好ましくはポリカーボネートジオールを用いることも可能である。これらは、炭酸誘導体、例えばジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネートまたはホスゲン等とポリオール、好ましくはジオールとの反応により得られる。

【0026】

このようなジオールの例は、エチレングリコール、1,2-および1,3-プロパンジオール、1,3-および1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチルペンタンジオール-1,3、ジブピレングリコール、ポリブピレングリコール、ジブチレングリコール、ポリブチレングリコール、ビスフェノールAおよび前述の型のラクトン変性ジオールである。ヒドロキシ基を有するポリカーボネートは好ましくは、構造が直鎖状である。

40

【0027】

ポリエーテルポリオールは、同様に成分b)に用いることができる。例えばカチオン開環によるテトラヒドロフランの重合により得られる通り、ポリウレタン化学においてそれ自体既知のポリテトラメチレングリコールポリエーテルは適当である。

【0028】

50

同様に適当なポリエーテルポリオールは、それ自体既知のスチレンオキシド、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドおよび/またはエピクロロヒドリンの2官能性または多官能性スター分子上への付加生成物である。

【0029】

使用することができる適当なスター分子は、先行技術により既知の全ての化合物、例えば水、ブチルジグリコール、グリセロール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、プロピレングリコール、ソルビトール、エチレンジアミン、トリエタノールアミン、1,4-ブタンジオール等である。好ましいスター分子は、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコールおよびブチルジグリコールである。

10

【0030】

本発明のポリウレタンウレアのさらに有利な実施態様によれば、親水化成分c)は、アニオンの親水化成分および好ましくはスルホネートである。

【0031】

成分c)の適当なアニオンのまたは潜在的アニオンの親水化化合物は、少なくとも1つのイソシアネート反応性基、例えばヒドロキシ基またはアミノ基等および少なくとも1の官能基、例えば $-COO-M^+$ 、 $-SO_3-M^+$ 、 $-PO(O-M^+)_2$ 等を有する化合物であり、ここで、 M^+ は、例えば金属カチオン、 H^+ 、 NH_4^+ 、 NHR_3^+ であり、ここで、Rはいずれの場合にもC1~C12-アルキル基、C5~C6-シクロアルキル基および/またはC2~C4-ヒドロキシアルキル基であってよく、これらは水性溶媒との相互作用によりpH依存性解離平衡状態になり、このようにして負的または中性的に帯電し得る。適当なアニオンのまたは潜在的アニオンの親水化化合物は、モノ-およびジヒドロキシカルボン酸、モノ-およびジヒドロキシスルホン酸、ならびにモノ-およびジヒドロキシホスホン酸およびこれらの塩である。このようなアニオン性または潜在的アニオン性親水化剤の例は、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸、ヒドロキシピバリン酸、リンゴ酸、クエン酸、グリコール酸、乳酸およびDE-A2446440(第5~9頁、式I~III)に記載の通り、2-ブタンジオールおよび $NaHSO_3$ のプロボキシ化付加物である。成分c)の好ましい成分のためのアニオン性または潜在的アニオン性親水化化合物は、カルボキシレートまたはカルボン酸基および/またはスルホネート基を有する上記の型のアニオン性または潜在的アニオン性親水化化合物である。

20

30

【0032】

成分c)の適当な非イオンの親水化化合物は、例えば少なくとも1つのヒドロキシ基またはアミノ基、好ましくは少なくとも1つのヒドロキシ基を含有するポリオキシアルキレンエーテルである。

【0033】

その例は、適当な出発分子のアルコキシ化によってそれ自体既知の方法により得られる通り、1分子当たり統計平均5~70個、好ましくは7~55個のエチレンオキシド単位を有するモノヒドロキシ官能性ポリアルキレンオキシドポリエーテルアルコールである(例えばUllmanns Encyclopaedie der technischen Chemie[Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry]、第4版、第19巻、Verlag Chemie、ワインハイム、第31~38頁に記載)。これらの化合物は、純粋ポリエチレンオキシドエーテルまたは混合ポリアルキレンオキシドエーテルであるが、これらは、いずれの場合にも、全ての含有アルキレンオキシド単位を基準として少なくとも30モル%、好ましくは少なくとも40モル%のエチレンオキシド単位を含有する。特に好ましい非イオン化合物は、40~100mol%のエチレンオキシド単位および0~60mol%のプロピレンオキシド単位を有する単官能性混合ポリアルキレンオキシドポリエーテルである。

40

【0034】

親水化のために、アニオン性あるいは潜在的アニオン性親水化剤および非イオン性親水化剤の混合物を用いることも可能である。

50

【0035】

本発明の実施態様では、アミノ官能性の連鎖延長剤成分d)は、85モル%、好ましくは95モル%、特に好ましくは100モル%のIPDAを含んでよい。

【0036】

アミノ官能性鎖延長剤d)の更なる成分として、更なるNH₂-および/またはNH-官能性化合物を、IPDIに加えて用いることができる。

【0037】

好ましくは、鎖延長/停止反応は、水中での分散前に行われ、イソシアネート基を、連鎖延長剤と反応させてウレア基を与える。

【0038】

適当な成分は、IPDAに加えて25モル%未満のモル分率において用いることができ、ジ-またはポリアミン、例えば1,2-エチレンジアミン、1,2-および1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン、2,2,4-および2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリアミノノナン、1,3-および1,4-キシリレンジアミン、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチル-1,3-および-1,4-キシリレンジアミンおよび4,4-ジアミノジシクロヘキシルメタンおよび/またはジメチルエチレンジアミンである。ヒドラジンならびにヒドラジド、例えばアジピン酸ジヒドラジド等も可能である。

【0039】

成分a)~d)とは別に、さらなる構成成分もまた本発明によるポリウレタンウレアの製造に使用することができる。

【0040】

その例は、62~399g/molの分子量を有するヒドロキシ官能性化合物、例えば20までの炭素原子を有する特定の分子量範囲のポリオール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブチレングリコール、シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ヒドロキノンジヒドロキシエチルエーテル、ビスフェノールA(2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン)、水素化ビスフェノールA、(2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン)、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリトリールである。更に、単官能性イソシアネート反応性アミン化合物、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、イソノニルオキシプロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、n-メチルアミノプロピルアミン、ジエチル(メチル)アミノプロピルアミン、モルホリン、ピペリジン等を用いることができる。

【0041】

好ましくは、成分a)~d)とは別に、更なる構成成分を、本発明によるポリウレタンウレアの製造のために用いない。

【0042】

本発明によるポリウレタンウレアの製造は、当業者に既知の方法により、1以上の段階において均質に行うことが可能であり、または多段反応のために部分的に分散相中に行うことが可能である。a)~d)から重付加を完全にまたは部分的に行った後、分散工程、乳化工程または溶解化工程を行う。その後、必要に応じて、分散または溶解(均質)相中でさらなる重付加または変性を行う。ここで、先行技術から既知の全ての方法、例えばブレポリマー混合法、アセトン法または溶融分散法等を用いることが可能である。好ましいのは、アセトン法による操作である。

【0043】

本発明の更なる対象は、本発明によるポリウレタンウレアの化粧品における、好ましく

10

20

30

40

50

は毛髪化粧品の分野、特に好ましくはヘアスタイリングの分野における使用である。

【0044】

本発明の更なる他の対象は、溶媒混合物および本発明のポリウレタンウレアを含む化粧品組成物であり、この溶媒混合物は、エタノールおよび水を含んでなる。

【0045】

溶媒混合物は、任意に更なる美容上適当な溶媒を含んでよい。好ましい溶媒は、C₂～4炭素原子を有する脂肪族アルコール、例えばイソプロパノール、t-ブタノール、n-ブタノール等；ポリオール、例えばプロピレングリコール、グリセロール、エチレングリコールおよびポリオールエーテル等；アセトン；非分枝または分枝状炭化水素、例えばペンタン、ヘキサン、イソペンタン等および環式炭化水素、例えばシクロペンタンおよびシクロヘキサン等；およびこれらの混合物である。

10

【0046】

溶媒混合物は、エタノールを、10重量%および98重量%、好ましくは15重量%および98重量%、更に好ましくは20重量%および90重量%、特に好ましくは20重量%および80重量%含んでよい。

【0047】

溶媒混合物は、水およびエタノールから成ることは同様に可能である。

【0048】

本発明による組成物の1の実施態様によれば、組成物は、0.1重量%および30重量%、好ましくは0.1重量%および20重量%、更に好ましくは0.5重量%および15重量%、特に好ましくは0.5重量%および10重量%のポリウレタンウレアを含んでなる。

20

【0049】

好ましいのはまた、10重量%および98重量%、好ましくは20重量%および98重量%、更に好ましくは30重量%および98重量%、特に好ましくは40重量%および98重量%の溶媒混合物を含んでなる組成物である。

【0050】

系の濁度値は、Hach(0.01～1000NTUの濁度測定)から濁度計モデル2100Pを用いて測定される。測定前に、器具は、formazine標準(標準1/20NTU、標準2/100NTUおよび標準3/800NTU)で校正した。できるだけ低い値が、低い濁度を示すので望ましい。

30

【0051】

本発明の対象はまた、本発明の化粧品組成物の化粧品における、好ましくは毛髪化粧品の分野における、特に好ましくはヘアスタイリングの分野における使用である。

【0052】

本発明の更なる対象は、本発明の組成物を毛髪へ適用するヘアスタイリングを成形する方法である。

【0053】

上記のポリウレタンに加えて、本発明の組成物は、さらなる適当な被膜形成剤を含んでよく、これは、特に毛髪のセッティングおよびスタイリングに寄与することもできる。

40

【0054】

1以上の更なる被膜形成剤の分率は、処方物の合計を基準に0～20重量%、特に0～10重量%であってよい。

【0055】

更なる被膜形成剤または形成剤類は、非イオン性、アニオン性、両性および/またはカチオン性ポリマーおよびその混合物の群から有利に選択される。

【0056】

本発明の組成物中に単独で、または混合物、好ましくはアニオン性ポリマーおよび/または両性ポリマーおよび/または双性イオン性ポリマーとの混合物として存在させることができる適当な非イオン性ポリマーは、以下の群から選択される：

50

- ・ ポリアルキルオキサゾリン；
- ・ 酢酸ビニルホモポリマーまたはコポリマー、これらは例えば酢酸ビニルとアクリル酸エステルとのコポリマー、酢酸ビニルとエチレンとのコポリマー、酢酸ビニルとマレイン酸エステルとのコポリマーを含む；
- ・ アクリル酸エステルコポリマー、例えばアルキルアクリレートとアルキルメタクリレートとのコポリマー、アルキルアクリレートとウレタンとのコポリマー；
- ・ アクリロニトリルとブタジエンおよび（メタ）アクリレートから選択される非イオン性モノマーとのコポリマー；
- ・ スチレンホモポリマーおよびコポリマー、これらは例えばホモポリスチレン、スチレンとアルキル（メタ）アクリレートとのコポリマー、スチレン、アルキルメタクリレートおよびアルキルアクリレートのコポリマー、スチレンとブタジエンのコポリマー、スチレン、ブタジエンおよびビニルピリジンのコポリマーを含む；
- ・ ポリアミド；
- ・ ビニルラクタムホモ - またはコポリマー、例えばビニルピロリドンホモ - またはコポリマー等；これらは例えばポリビニルピロリドン、ポリビニルカプロラクタム、種々の濃度割合での N - ビニルピロリドンおよび酢酸ビニルおよび / またはビニルプロピオネートのコポリマー、ポリビニルカプロラクタム、ポリビニルアミドおよびその塩、並びにビニルピロリドンおよびジメチルアミノエチルメタクリレートのコポリマー、ビニルカプロラクタム、ビニルピロリドンおよびジメチルアミノエチルメタクリレートのターポリマー；
- ・ ポリシロキサン；および
- ・ N - ビニルホルムアミドのホモポリマー。

【 0 0 5 7 】

特に好ましい非イオン性ポリマーは、アクリル酸エステルコポリマー、ビニルピロリドンのホモポリマーおよびコポリマー、およびポリビニルカプロラクタムである。

【 0 0 5 8 】

極めて特に好ましい非イオン性ポリマーは、ビニルピロリドンのホモポリマー、例えば B A S F からの L u v i s k o l (登録商標) K、ビニルピロリドンおよび酢酸ビニルのコポリマー、例えば B A S F からの L u v i s k o l (登録商標) V A または I S P からの P V P V A (登録商標) S 6 3 0 L、ビニルピロリドン、酢酸ビニルおよびプロピオネートのターポリマー、例えば B A S F からの L u v i s k o l (登録商標) V A P 等、およびポリビニルカプロラクタム、例えば B A S F からの L u v i s k o l (登録商標) P L U S である。

【 0 0 5 9 】

有利なアニオン性ポリマーは、必要に応じて酸基を含有しないモノマーと共重合する酸基を含有するモノマー単位を有するホモポリマーまたはコポリマーである。適当なモノマーは、少なくとも 1 つの酸基、とりわけカルボン酸、スルホン酸またはホスホン酸を有する不飽和遊離ラジカル重合性化合物である。

【 0 0 6 0 】

カルボン酸基を含有するアニオン性ポリマーの例は以下である：

- ・ アクリル酸またはメタクリル酸ホモポリマーまたはコポリマーまたはその塩。これらには、例えばアクリル酸およびアクリルアミドのコポリマーおよび / またはそのナトリウム塩、アクリル酸および / またはメタクリル酸およびエチレン、スチレン、ビニルエステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、必要に応じてエトキシ化化合物から選択される不飽和モノマーのコポリマー、ビニルピロリドンのコポリマー、アクリル酸および C 1 ~ C 2 0 アルキルメタアクリレート、例えば I S P からの A c r y l i d o n e (登録商標) L M、メタクリル酸、エチルアクリレートおよび t e r t - ブチルアクリレートのコポリマー、例えば B A S F からの L u v i m e r (登録商標) 1 0 0 P が含まれる。

【 0 0 6 1 】

- ・ クロトン酸誘導体ホモポリマーまたはコポリマーまたはその塩。これらには、例えば酢

酸ビニル/クロトン酸、酢酸ビニル/アクリレートおよび/または酢酸ビニル/ビニルネオデカノエート/クロトン酸コポリマー、例えばAkzoNobelからのResyn（登録商標）28-1310またはResyn（登録商標）28-2930またはBASFからのLuviset（登録商標）CAN、ナトリウムアクリレート/ビニルアルコールコポリマーが含まれる。

【0062】

・マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、フマル酸無水物、イタコン酸またはイタコン酸無水物と、ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルハロゲン誘導体、フェニルビニル誘導体、アクリル酸およびアクリル酸エステルの群から選択される少なくとも1つのモノマーとのコポリマー、あるいはマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、フマル酸無水物、イタコン酸またはイタコン酸無水物と、アリルエステル、メタリルエステルおよび必要に応じてアクリルアミド、メタクリルアミド、 α -オレフィン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルおよびビニルピロリドンの群から選択される少なくとも1つのモノマーとのコポリマーから選択される不飽和C4～C8カルボン酸誘導体コポリマーまたはカルボン酸無水物コポリマー。他の好ましいポリマーは、ビニルエーテル/無水マレイン酸コポリマーの加水分解により形成されるメチルビニルエーテル/マレイン酸コポリマーである。これらのポリマーはまた、部分エステル化（エチル、イソプロピルまたはブチルエステル）または部分アミド化してもよい。

10

【0063】

・本発明によるポリウレタンとは異なった水溶性または水分散性アニオン性ポリウレタン、例えばBASFからのLuviset（登録商標）PUR。

20

【0064】

スルホン酸基を含む有利なアニオン性ポリマーは、ポリビニルスルホン酸の塩、ポリスチレンスルホン酸の塩、例えばナトリウムポリスチレンスルホネート等またはポリアクリルアミドスルホン酸の塩である。

【0065】

特に有利なアニオン性ポリマーは、アクリル酸コポリマー、クロトン酸誘導体コポリマー、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、フマル酸無水物、イタコン酸またはイタコン酸無水物とビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルハロゲン誘導体、フェニルビニル誘導体、アクリル酸およびアクリル酸エステルから選択される少なくとも1つのモノマーとのコポリマー、およびポリスチレンスルホン酸の塩である。

30

【0066】

極めて特に有利なアニオン性ポリマーは、アクリレートコポリマー、例えばBASFからのLuvimer（登録商標）、BASFからのエチルアクリレート/N-tert-ブチルアクリルアミド/アクリル酸コポリマーULTRAHOLD（登録商標）STRONG、VA/クロトネート/ビニルネオデカノエートコポリマー、例えばAkzoNobelからのResyn（登録商標）28-2930、コポリマー、例えばメチルビニルエーテルおよび部分エステル化された無水マレイン酸のコポリマー、例えばISPからのGANTREZ（登録商標）およびナトリウムポリスチレンスルホネート、例えばAkzoNobelからのFlexan（登録商標）130である。

40

【0067】

有利な両性ポリマーは、ポリマー鎖中に不規則に分配された単位AおよびBを含有するポリマーの中から選択することができ、ここで、Aは、少なくとも1つの塩基性窒素原子を有するモノマーから誘導される単位であり、Bは、1以上のカルボキシ基またはスルホン酸基を有する酸性モノマーに由来する単位である。あるいは、AおよびBは、双性イオン性カルボキシペタインモノマーまたはスルホペタインモノマーから誘導される基であってよい。AおよびBは、少なくとも1つのアミノ基が炭化水素基より結合するカルボキシ基またはスルホン酸基を有する第1級、第2級、第3級または第4級基を含むカチオン性ポリマー鎖であってもよく、またはAおよびBは、カルボン酸基が1以上の第1級または

50

第2級アミノ基を含有するポリアミンと反応したエチレン - α , β - ジカルボン酸単位を有するポリマー鎖の一部である。

【0068】

特に有利な両性ポリマーは、以下である：

・カルボキシ基を有するビニル化合物から誘導されるモノマー、例えば、とりわけアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、 α - クロロアクリル酸、および塩基性モノマー等の共重合中に形成されるポリマー。上記塩基性モノマーは、例えば置換されおおよそ少なくとも1つの塩基原子を含有するビニル化合物、例えば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 - アクリルアミド等から誘導される。このような化合物は、米国特許第3836537号に記載されている。

10

【0069】

・以下から誘導される単位を有するポリマー：a) 窒素原子上でアルキル基により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から選択される少なくとも1つのモノマー、b) 1以上の反応性カルボキシ基を含有する少なくとも1つの酸性コモノマー、および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と第1級、第2級、第3級および第4級アミノ置換基とのエステル、およびジメチルアミノエチルメタクリレートとジメチルスルフェートまたはジエチルスルフェートとの4級化生成物等。

【0070】

20

特に好ましいN - 置換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 ~ 12個の炭素原子を含有する化合物である。極めて特に好ましいのは、N - エチルアクリルアミド、N - t - ブチルアクリルアミド、N - t - 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相当するメタクリルアミドである。

【0071】

適当な酸性コモノマーは、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、フマル酸およびマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸またはフマル酸無水物の1 ~ 4個の炭素原子を有するアルキルモノエステルから選択される。

【0072】

30

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

【0073】

・以下の一般式：



〔式中、Rは、飽和ジカルボン酸、エチレン性二重結合を有する脂肪族モノ - またはジカルボン酸、これらの酸と1 ~ 6個の炭素原子を有する低級アルカノールとのエステルから誘導される二価基、またはこれらの酸の1つの添加中にビス第1級アミンまたはビス第2級アミン上に形成される基であり、およびZは、ビス第1級モノ - またはビス - 第2級ポリアルキレンポリアミンから誘導される基である〕

40

で示されるポリアミノアミドから誘導される架橋および完全または部分アクリル化ポリアミノアミド。

【0074】

飽和カルボン酸は、好ましくは、6 ~ 10個の炭素原子を有する酸、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、テレフタル酸等、エチレン性二重結合を有する酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸およびイタコン酸等から選択される。

【0075】

アシル化に用いるアルカンスルトンは、好ましくは、プロパンスルトンまたはブタンス

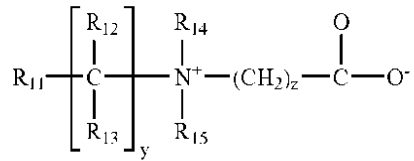
50

ルトンであり、アシル化剤の塩は、好ましくはナトリウム塩またはカリウム塩である。

【 0 0 7 6 】

・以下の式：

【 化 1 】



10

〔式中、 R_{11} は、重合性不飽和基、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等であり、 y および z は、1～3の整数であり、 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であり、 R_{14} および R_{15} は、水素原子または R_{14} および R_{15} の炭素原子の合計が10を越えないように選択されるアルキル基である〕

で示される双性イオン性単位を有するポリマー。

【 0 0 7 7 】

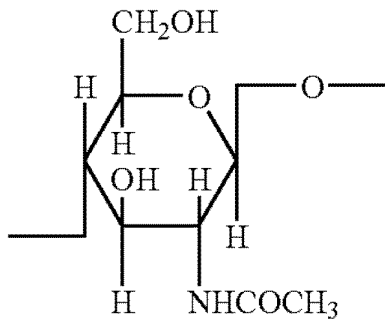
このような単位を含有するポリマーは、非双性イオン性モノマー、例えばジメチル - およびジエチルアミノエチルアクリレートまたはジメチル - およびジエチルアミノエチルメタクリレートまたはアルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレート、アクリルアミドまたはメタクリルアミドまたは酢酸ビニル等に由来する単位を有することもできる。

20

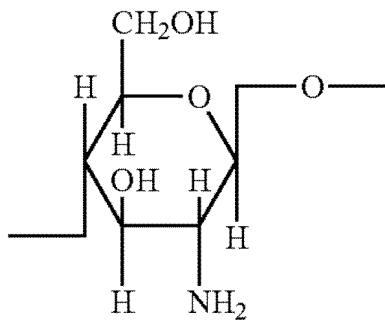
【 0 0 7 8 】

キトサンから誘導され、以下の式：

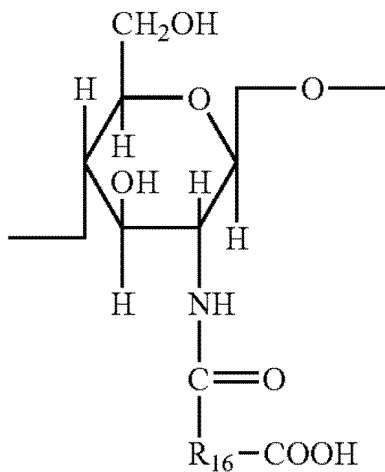
【化 2】



10



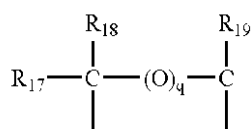
20



30

〔式中、第 1 単位は、0 ~ 30 % の量的画分で存在し、第 2 単位は、5 ~ 50 % の量的画分で存在し、第 3 単位は、30 ~ 90 % の量的画分で存在し、但し、第 3 単位中では、 R_{16} は以下の式：

【化 3】



40

〔式中、 $q = 0$ の場合には、基 R_{17} 、 R_{18} および R_{19} は、同一または異なって、いずれの場合にも水素原子、メチル基、ヒドロキシ基、アセトキシ基またはアミノ基、モノアルキルアミン基または必要に応じて 1 以上の窒素原子および / または必要に応じて 1 以上の基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキルチオ基、スルホン酸基、アルキルチオ基により中断されたジアルキルアミン基であり、これらのアルキル基は、アミノ

50

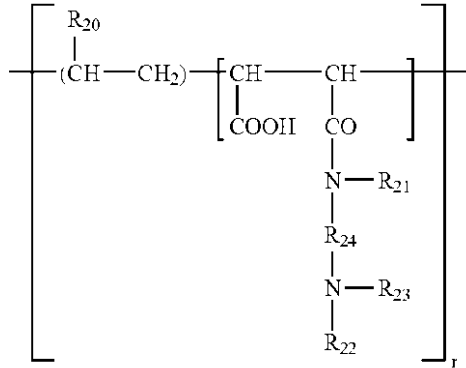
基を有し、ここで、基 R_{17} 、 R_{18} および R_{19} の少なくとも 1 つが水素原子であり、または $q = 1$ の場合には、基 R_{17} 、 R_{18} および R_{19} はいずれの場合にも、水素原子、および塩基または酸によりこれらの化合物を形成する塩である) で示される基である]

で示されるモノマー単位を含有するポリマー。

【0079】

・以下の一般式：

【化4】



10

〔式中、 R_{20} は水素原子であり、 CH_3O 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ またはフェニルであり、 R_{21} は、水素原子または低級アルキル基、例えばメチルまたはエチル等であり、 R_{22} は、水素原子または低級 C_{1-6} -アルキル基、例えばメチル基またはエチル基等であり、 R_{23} は低級 C_{1-6} -アルキル基、例えばメチルまたはエチルまたは式： $-R_{24}-\text{N}(\text{R}_{22})_2$ (式中、 R_{24} は、基 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ または $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ であり、および R_{22} は上記の意味を有する) で示される基等である]

20

で示され、および例えば仏国特許第 1 4 0 0 3 6 6 号に記載のポリマー。

【0080】

・キトサンの N - カルボキシアルキル化中に形成することができるポリマー、例えば N - カルボキシメチルキトサンまたは N - カルボキシブチルキトサン等。

30

【0081】

部分的に N, N - ジアルキルアミノアルキルアミンでの半アミド化により部分的に変性されるアルキル (C_{1-5}) ビニルエーテル/無水マレイン酸コポリマー、例えば N, N - ジメチルアミノプロピルアミンまたは N, N - ジアルキルアミノアルコール等。これらのポリマーは、さらなるコモノマー、例えばビニルカプロラクタム等を含有することもできる。

【0082】

極めて特に有利な両性ポリマーは、例えば Akzo Nobel から名称 AMPHOMER (登録商標)、AMPHOMER (登録商標) LV71 または BALANCE (登録商標) 47 として市販されているコポリマー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、および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ウムエチルメタクリレートコポリマーである。

40

【0083】

アニオン性および両性ポリマーを適当な塩基で中和して水中での溶解性または水中でのその分散性を向上させることは場合により有利である。

【0084】

用いることができる酸基を含有するポリマーのための中和剤は、以下の塩基である：カチオンがアンモニウムまたはアルカリ金属であるヒドロキシド、例えば NaOH または KOH 等。

【0085】

50

他の中和剤は、第1級、第2級あるいは第3級アミン、アミノアルコールまたはアンモニアである。好ましいのは、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール(AMPD)、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール(AEPD)、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール(AMP)、2-アミノ-1-ブタノール(AB)、2-アミノ-1,3-プロパンジオール、モノエタノールアミン(MEA)、ジエタノールアミン(DEA)、トリエタノールアミン(TEA)、モノイソプロパノールアミン(MIPA)、ジイソプロパノールアミン(DIPA)、トリイソプロパノールアミン(TIPA)、ジメチルラウリルアミン(DML)、ジメチルミリスタルアミン(DMM)およびジメチルステアラミン(DMS)である。

【0086】

10

意図する用途に応じて、中和は、部分的または完全に行い得る。

【0087】

カチオン性ポリマー、例えばポリマー鎖の一部であるか、またはポリマー鎖に直接結合した第一級、第二級、第三級および/または第四級アミノ基を含有するポリマー等を任意に使用することもできるが、あまり好ましくはない。

【0088】

本発明の組成物は、増粘剤を更に含有し得る。有利な増粘剤は以下である：

・架橋または未架橋のアクリル酸またはメタクリル酸のホモポリマーまたはコポリマー。それらは、メタクリル酸またはアクリル酸の架橋ホモポリマー、アクリル酸および/またはメタクリル酸と他のアクリルモノマーまたはビニルモノマーに由来するモノマー、例えばC10~30アルキルアクリレート、C10~30アルキルメタクリレートおよび酢酸ビニル等とのコポリマーを包含する。

20

【0089】

・例えばセルロース、グアーガム、キサンタン、スクレログルカン、ジェランガム、ラムサンゴムおよびカラヤゴム、アルギネート、マルトデキストリン、デンプンおよびその誘導体、イナゴマメ粉、ヒアルロン酸に基づく天然起源の増粘ポリマー、

【0090】

・例えばポリエチレングリコールおよびその誘導体またはポリウレタンに基づく非イオン性、アニオン性、カチオン性または両性の会合性ポリマー、

【0091】

30

・アクリルアミドまたはメタクリルアミドに基づく架橋または未架橋のホモポリマーまたはコポリマー、例えば2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のホモポリマー、アクリルアミドまたはメタクリルアミドおよびメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドのコポリマー、またはアクリルアミドおよび2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のコポリマー。

【0092】

特に有利な増粘剤は、天然起源の増粘ポリマー、架橋アクリル酸またはメタクリル酸ホモ-またはコポリマー、および2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の架橋コポリマーである。

【0093】

40

極めて特に有利な増粘剤は、キサンタンガム、例えばCP Kelcoから名称Keltrol(登録商標)およびKelza(登録商標)として供給される製品等、またはRHODIAから名称Rhodopolとして供給される製品、およびグアーガム、例えばRHODIAから名称Jaguar(登録商標)HP105として市販の製品等である。

【0094】

極めて特に有利な増粘剤は、Lubrizolから名称Carbopol(登録商標)940、Carbopol(登録商標)941、Carbopol(登録商標)980、Carbopol(登録商標)981、Carbopol(登録商標)ETD2001、Carbopol(登録商標)EDT2050、Carbopol(登録商標)2984、Carbopol(登録商標)5984およびCarbopol(登録商標)Ultr

50

e z 1 0として、3 Vから名称S y n t h a l e n（登録商標）K、S y n t h a l e n（登録商標）LおよびS y n t h a l e n（登録商標）M Sとして、およびP R O T E Xから名称M o d a r e z（登録商標）V 1 2 5 0 P X、M o d a r e z（登録商標）V 2 0 0 0 P X、V i s c a r o n（登録商標）A 1 6 0 0 P EおよびV i s c a r o n（登録商標）A 7 0 0 P Eとして市販のメタクリル酸またはアクリル酸の架橋ホモポリマーである。

【 0 0 9 5 】

極めて特に有利な増粘剤は、アクリル酸またはメタクリル酸および1種のC₁₀～30-アルキルアクリレートまたはC₁₀～30-アルキルメタクリレートの架橋ポリマー、並びにアクリル酸またはメタクリル酸およびビニルピロリドンのコポリマーである。この
10
ようなコポリマーは、例えばL u b r i z o lから名称C a r b o p o l（登録商標）1 3 4 2、C a r b o p o l（登録商標）1 3 8 2、P e m u l e n（登録商標）T R 1またはP e m u l e n（登録商標）T R 2として、I S Pから名称U l t r a t h i x P - 1 0 0（I N C I：A c r y l i c A c i d / V P C r o s s p o l y m e r：アクリル酸/V P架橋ポリマー）として市販されている。

【 0 0 9 6 】

極めて特に有利な増粘剤は、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の架橋コポリマーである。このようなコポリマーは、例えば、C l a r i a n tから名称A r i s t o f l e x（登録商標）A V C（I N C I：アンモニウムアクリロイルジメチルタ
20
ウレート/V Pコポリマー）として入手可能である。

【 0 0 9 7 】

増粘剤を使用する場合、増粘剤は通常、0重量%～2重量%、好ましくは0重量%～1重量%の濃度で存在する。

【 0 0 9 8 】

本発明の組成物は、噴射ガスを更に含み得る。

【 0 0 9 9 】

好ましい噴射ガスは、炭化水素、例えばプロパン、イソブタンおよびn-ブタンおよびその混合物等である。圧縮空気、二酸化炭素、窒素、二酸化窒素およびジメチルエーテル並びにこれらの気体の全ての混合物もまた同様に使用することができる。

【 0 1 0 0 】

当業者は、それ自体無毒性であり、エアロゾル調製物の形態での本発明の実現に原則として適している噴射ガスがあることを当然知っているが、噴射ガスは、それにもかかわらず、環境に対する受け入れ難い影響の理由または他の付随の事情により省かなくてはならない。これらは、特にフルオロカーボンおよびクロロフルオロカーボン（C F C）、例えば1, 2-ジフルオロエタン（p r o p e l l a n t 1 5 2 A）等である。
30

【 0 1 0 1 】

さらに、毛髪ケア活性成分を、本発明の組成物中に存在させ得ることができる。好ましく使用することができるケア物質は、環状ポリジメチルシロキサン（シクロメチコン）またはジメチコンコポリオール型もしくはシメチコン型のシリコーン界面活性剤（ポリエーテル変性シロキサン）である。シクロメチコンは、とりわけ、G o l d s c h m i d tよりA b i l（登録商標）K 4、または例えばD o w C o r n i n gよりD C 2 4 4、D C 2 4 5またはD C 3 4 5の商品名として供給される。ジメチコンコポリオールは、D o w C o r n i n gにより商品名としてD C 1 9 3またはW a c k e r社によりB e l s i l（登録商標）D M 6 0 3 1として供給される。
40

【 0 1 0 2 】

必要に応じて、例えば特定の改良特性を組成物に付与するために、従来用いる添加剤を組成物中に存在させてもよい。これらは、シリコーンまたはシリコーン誘導体、湿潤剤、保湿剤、軟化剤、例えばグリセロール、グリコールおよびフタル酸エステルおよびフタル酸エーテル等、芳香剤および香料、紫外線吸収剤、染料、顔料および他の着色剤、防食剤、中和剤、酸化防止剤、粘着防止剤、結合剤およびコンディショナー、帯電防止剤、光沢
50

剤、防腐剤、タンパク質およびその誘導体、アミノ酸、ビタミン、乳化剤、表面活性剤、粘度調整剤、増粘剤およびレオロジー調整剤、ゲル化剤、乳白剤、安定化剤、界面活性剤、金属イオン封鎖剤、錯化剤、真珠光沢化剤、美的促進剤、脂肪酸、脂肪アルコール、トリグリセリド、植物抽出物、清澄助剤および皮膜形成剤である。

【0103】

これらの添加剤は、通常、組成物の総重量に基づいて約0.001重量%～15重量%、好ましくは0.01重量%～10重量%の濃度で存在する。

【0104】

本発明の組成物は、有利にはポンプスプレーまたはエアロゾルパッケージ中に存在させることができる。これらは、有利には噴射ガスを用いて発泡させることもできる。対応して、本発明の組成物を含有するポンプスプレー、エアロゾルパッケージおよびフォームディスペンサーも本発明の一部である。

10

【0105】

本発明の組成物の好ましい態様は、さらに以下の成分を1種以上含んでなるスプレーの形態である：化粧用に適した溶媒、例えば2～4の炭素原子を有する脂肪族アルコール、好ましくはエタノール、ポリオール、アセトン、非分枝または分枝の炭化水素、環状炭化水素およびその混合物等、ならびに噴射ガス、例えば炭化水素、圧縮空気、二酸化炭素、窒素、二酸化窒素、ジメチルエーテル、フルオロカーボンおよびクロロフルオロカーボン、好ましくはジメチルエーテルおよび/またはプロパン/ブタン混合物等。

【0106】

20

本発明は、以下の実施例を参照して例示される。特記のない限り、全ての量的データ、分率および百分率は、組成物の重量、全量または全重量を基準とする。

【実施例】

【0107】

特記のない限り、全ての百分率は重量を参照する。

【0108】

特記のない限り、全ての分析測定は、23の温度における測定を参照する。

【0109】

固形分または固形物含量は、DIN EN ISO 3251に従って計量試料を105にて一定重量にまで加熱することにより確認した。一定重量では、固形物含量は、試料を再計量することにより計算した。

30

【0110】

特記のない限り、NCO価は、DIN-EN ISO 11909に従って容積測定的に決定した。

【0111】

遊離NCO基のモニタリングは、IR分光法(2260 cm⁻¹におけるバンド)により行った。

【0112】

記載した粘度は、23にてAnton Paar Germany GmbH(オストフィルデルン、ドイツ)からの回転粘度計を用いてDIN 53019に従って回転粘度測定法により決定した。

40

【0113】

ポリウレタン分散体の平均粒度(数平均を記載)の決定は、脱イオン水での希釈後、レーザー相関分光法により行った(機器:Malvern Zetasizer 1000、Malvern Inst. Limited)。

【0114】

用いた物質および略称:

[ジアミノスルホネート] NH₂-CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-SO₃Na(水中に45%濃度)

【0115】

50

本発明の実施例：ポリウレタンウレア分散体 A

1360.0 g の 1700 g / モルの平均分子量を有するアジピン酸、ヘキサンジオールおよびネオペンチルグリコールのポリエステルを 65 ℃ へ加熱した。次いで、318.5 g のイソホロンジイソシアネート (IPDI) を添加し、該混合物を 105 ℃ にて NCO 価が理論値未満になるまで攪拌した。完成プレポリマーを 3000 g のアセトンで 50 ℃ にて溶解し、次いで 23.4 g のイソホロンジアミン (IPDA)、129.6 g のジアミノスルホネートおよび 357 g の水の溶液を計量投入した。後攪拌時間は 15 分であった。次いで混合物を 2900 g の水を添加することにより分散した。溶媒を蒸留真空により除去し、および貯蔵安定性分散体を、水を添加することにより固形分を調節して得た。

10

【0116】

固形分：32%

粒径 (LCS)：27 nm

粘度：1500 mPa s

pH：7.3

【0117】

本発明の実施例：ポリウレタンウレア分散体 B

318.8 g の 1700 g / モルの平均分子量を有するアジピン酸、ヘキサンジオールおよびネオペンチルグリコールのポリエステルを 65 ℃ へ加熱した。次いで、70.9 g のイソホロンジイソシアネートを添加し、該混合物を 105 ℃ にて NCO 価が理論値未満になるまで攪拌した。完成プレポリマーを 700 g のアセトンで 50 ℃ にて溶解し、次いで 3.5 g のイソホロンジアミン、30.4 g のジアミノスルホネートおよび 84 g の水の溶液を計量投入した。後攪拌時間は 15 分であった。次いで混合物を 513 g の水を添加することにより分散した。溶媒を蒸留真空により除去し、および貯蔵安定性分散体を、水を添加することにより固形分を調節して得た。

20

【0118】

固形分：30%

粒径 (LCS)：32 nm

粘度：1000 mPa s

pH：7.2

30

【0119】

本発明の実施例：ポリウレタンウレア分散体 C

319 g の 1700 g / モルの平均分子量を有するアジピン酸、ヘキサンジオールおよびネオペンチルグリコールのポリエステルを 65 ℃ へ加熱した。次いで、79.2 g のイソホロンジイソシアネートを添加し、該混合物を 105 ℃ にて NCO 価が理論値未満になるまで攪拌した。完成プレポリマーを 1100 g のアセトンで 50 ℃ にて溶解し、次いで 8.0 g のイソホロンジアミン、30.4 g のジアミノスルホネートおよび 84 g の水の溶液を計量投入した。後攪拌時間は 15 分であった。次いで混合物を 540 g の水を添加することにより分散した。溶媒を蒸留真空により除去し、および貯蔵安定性分散体を、水を添加することにより固形分を調節して得た。

40

【0120】

固形分：28%

粒径 (LCS)：35 nm

粘度：760 mPa s

pH：7.7

【0121】

比較例：ポリウレタンウレア分散体 D

319 g の 1700 g / モルの平均分子量を有するアジピン酸、ヘキサンジオールおよびネオペンチルグリコールのポリエステルを 65 ℃ へ加熱した。次いで、56.0 g のイソホロンジイソシアネートおよび 14.1 g のヘキサメチレンジイソシアネートを添加し

50

、該混合物を 105 にて NCO 価が理論値未満になるまで攪拌した。完成プレポリマーを 690 g のアセトンで 50 にて溶解し、次いで 5.5 g のイソホロンジアミン、30.4 g のジアミノスルホネートおよび 84 g の水の溶液を計量投入した。後攪拌時間は 15 分であった。次いで混合物を 520 g の水を添加することにより分散した。溶媒を蒸留真空により除去し、および貯蔵安定性分散体を、水を添加することにより固形分を調節して得た。

【0122】

固形分：31%

粒径 (LCS)：71 nm

粘度：210 mPa s

pH：7.4

【0123】

比較例：ポリウレタンウレア分散体 E

319 g の 1700 g / モルの平均分子量を有するアジピン酸、ヘキサンジオールおよびネオペンチルグリコールのポリエステルを 65 に加熱した。次いで、74.6 g のイソホロンジイソシアネートを添加し、該混合物を 105 にて NCO 価が理論値未満になるまで攪拌した。完成プレポリマーを 700 g のアセトンで 50 にて溶解し、次いで 4.1 g のイソホロンジアミン、30.4 g のジアミノスルホネート、0.5 g のエチレンジアミンおよび 87 g の水の溶液を計量投入した。後攪拌時間は 15 分であった。次いで混合物を 520 g の水を添加することにより分散した。溶媒を蒸留真空により除去し、および貯蔵安定性分散体を、水を添加することにより固形分を調節して得た。

【0124】

固形分：30%

粒度 (LCS)：47 nm

粘度：115 mPa s

pH：7.6

【0125】

比較例：ポリウレタンウレア分散体 F

319 g の 1700 g / モルの平均分子量を有するアジピン酸、ヘキサンジオールおよびネオペンチルグリコールのポリエステルを 65 に加熱した。次いで、74.6 g のイソホロンジイソシアネートを添加し、該混合物を 105 にて NCO 価が理論値未満になるまで攪拌した。完成したプレポリマーを、50 で 700 g のアセトンで溶解し、次いで 3.7 g のイソホロンジアミン、30.4 g のジアミノスルホネート、2.2 g のメチレンビス(4-アミノシクロヘキサン)および 100 g の水の溶液を計量投入した。後攪拌時間は 15 分であった。次いで混合物を 510 g の水を添加することにより分散した。溶媒を蒸留真空により除去し、および貯蔵安定性分散体を、水を添加することにより固形分を調節して得た。

【0126】

固形分：30%

粒度 (LCS)：38 nm

粘度：70 mPa s

pH：6.7

【0127】

比較例：ポリウレタンウレア分散体 G

319 g の 1700 g / モルの平均分子量を有するアジピン酸、ヘキサンジオールおよびネオペンチルグリコールのポリエステルを 65 に加熱した。次いで、74.6 g のイソホロンジイソシアネートを添加し、該混合物を 105 にて NCO 価が理論値未満になるまで攪拌した。完成したプレポリマーは、50 で 700 g のアセトンで溶解し、次いで、30.4 g のジアミノスルホネート、6.8 g のメチレンビス(4-アミノシクロヘキサン)および 100 g の水の溶液を計量投入した。後攪拌時間は 15 分であった。次い

で混合物を 510 g の水を添加することにより分散した。溶媒を蒸留真空により除去し、および貯蔵安定性分散体を、水を添加することにより固形分を調節して得た。

【0128】

固形分：31%

粒度 (LCS) : 42 nm

粘度：70 mPa s

pH：6.7

【0129】

比較例：ポリウレタンウレア分散体 H

319 g の 1700 g / モルの平均分子量を有するアジピン酸、ヘキサンジオールおよびネオペンチルグリコールのポリエステルを 65 へ加熱した。次いで、88.1 g のメチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)を添加し、該混合物を 105 にて NCO 価が理論値未満になるまで攪拌した。完成プレポリマーを 730 g のアセトンで 50 にて溶解し、次いで 5.5 g のイソホロンジアミン、30.4 g のジアミノスルホネートおよび 84 g の水の溶液を計量投入した。後攪拌時間は 15 分であった。次いで混合物を 540 g の水を添加することにより分散した。溶媒を蒸留真空により除去し、および貯蔵安定性分散体を、水を添加することにより固形分を調節して得た。

10

【0130】

固形分：40%

粒度 (LCS) : 300 nm

粘度：< 50 mPa s

pH：8.8

【0131】

比較例：ポリウレタンウレア分散体 I

340 g の 1700 g / モルの平均分子量を有するアジピン酸、ヘキサンジオールおよびネオペンチルグリコールのポリエステルを 65 へ加熱した。次いで、60.1 g のヘキサメチレンジイソシアネートを添加し、該混合物を 105 にて NCO 価が理論値未満になるまで攪拌した。完成プレポリマーを 711 g のアセトンで 50 にて溶解し、次いで 2.1 g のエチレンジアミン、32.4 g のジアミノスルホネートおよび 104.3 g の水の溶液を計量投入した。後攪拌時間は 15 分であった。次いで混合物を 1880 g の水を添加することにより分散した。溶媒を蒸留真空により除去し、および貯蔵安定性分散体を、水を添加することにより固形分を調節して得た。

20

30

【0132】

固形分：40%

粒度 (LCS) : 198 nm

粘度：700 mPa s

pH：6.31

【0133】

適用関連比較実験：

濁度測定：

40

本発明のポリウレタンウレアの光学特性を、3つの異なった混合物中で調査した：

a) VOC 80 混合物：

2重量%の各ポリウレタンウレア(固形分を基準) + 80%エタノール(0.448%ジエチルフタレートで変性) + 水を100%になるまで

【0134】

b) VOC 55 混合物：

2重量%の各ポリウレタンウレア(固形分を基準) + 55%エタノール(0.448%ジエチルフタレートで変性) + 水を100%になるまで

【0135】

c) VOC 0 混合物：

50

2重量%の各ポリウレタンウレア（固体を基準）+水を100%になるまで

【0136】

各混合物の濁度は、H a c h（濁度測定0.01～1000NTU）から濁度計モデル2100P用いて、製造から1日後に測定した。測定前に、器具は、f o r m a z i n e標準（標準1/20NTU、標準2/100NTUおよび標準3/800NTU）で校正した。濁度測定の結果を、以下の表1に集約する：

【0137】

【表1】

表1

ポリウレタンウレア	VOC80	VOC55	VOC0
	NTUでの濁度値		
A	13	39	82
B	74	40	109
C	43	46	119

10

【0138】

比較例のポリウレタンウレアの混合物の濁度測定の結果を表2に示す。

【0139】

【表2】

表2

ポリウレタンウレア	VOC80	VOC55	VOC0
	NTUでの濁度値		
D	80	102	282
E	134	60	147
F	105	65	115
G	121	63	173
H	n.m (> 1000)	n.m (> 1000)	n.m (> 1000)

20

【0140】

実験は、特に低い濁度値を有する混合物が本発明のポリウレタンウレアから得られること、すなわち、本発明のポリウレタンウレアは、透明混合物を製造するために特によく適していることを明らかに示す。

【0141】

カール保持率：

いわゆる「カール保持率」実験については、市販の欧州人混合毛髪（有用な長さ：16cm、Kerling、重量：0.7g）を用いた。毛髪について使用前に標準化した洗浄手順を行った。

【0142】

このために、毛髪を水中で15分間軟化し、次いで、1分間0.2mlの標準シャンプーで1分間洗い、温水で完全にすすぎ、冷風でブロー乾燥し、および 21 ± 1 および 50 ± 5 %相対湿度にて状態調節した。0.1gの2重量%ポリマー混合物を一房の髪へ適用した。このようにして調製した一房の毛髪を、16mmローラー上で損傷させ、次いで 21 ± 1 および 50 ± 5 %相対湿度にて少なくとも18時間状態調節した。

40

【0143】

「カール保持率」実験は、 90 ± 5 %の相対湿度にて特別な気候的制御チャンバーにおいて行った。温度はチャンバー内で 21 ± 1 であった。調製した一房の毛髪は、チャンバー内に同時に吊るした。一房の毛髪の長さは、目盛上で異なった回数にて読み取った。各実験は、8つの一房の毛髪で行った。

【0144】

50

「カール保持率」は、以下の式：

$$CR = (l_f - l_{t_i}) / (l_f - l_t) \times 100$$

〔式中、 l_f は、一房の毛髪の長さであり、 l_{t_i} は、カールした一房の毛髪の元の長さであり、 l_t は、時間 t でのカールした一房の毛髪の長さである。〕
に従って計算した。

【0145】

測定の結果を図1におけるグラフ形態により示す。これは、良好なカール保持率が本発明に用いるポリウレタンウレアにより得られることを明らかに示す。

【0146】

適用例：

例として、本発明の組成物を用いる化粧品調製物を以下に示す。いずれの場合にも、どれだけ個々の成分の重量部を処方物中に存在させるかを記載する。

【0147】

【表3】

「ポンプ設定スプレー」

	A	B
本発明のポリウレタンウレア（固体基準）	2	10
エタノール	90	55
香料	q. s.	q. s.
水	100%まで添加	100%まで添加

q. s. 適量

【0148】

【表4】

エアロゾルヘアスプレー

	C	D	E	F	G
本発明のポリウレタンウレア（固体基準）	5	10	2	5	8
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1（固体基準）				1.8	
アクリレートコポリマー2			2		
アミノメチルプロパノール			q. s.	q. s.	
グリセロール		0.5			
パンテノール			0.5		0.5
PEG／PPG-18／18 ジメチコン				0.5	
PEG-12 ジメチコン		0.05			
プロピレングリコール				0.5	
シクロメチコン			1.0		1.0
ベンゾフェノン-3		0.1	0.1		0.1
香料	q. s.	q. s.	q. s.	q. s.	q. s.
エタノール	30	25	70	50	50
水	100%まで添加	100%まで添加	100%まで添加	100%まで添加	100%まで添加
プロパン／ブタン 3.5 パール（20℃）			20	10	
ジメチルエーテル	40	30		30	
フルオロカーボン 152 A					20

¹Amphomer, AkzoNobel

²Luvimer P-100, BASF

【0149】

【表 5】

ヘアムース

	H	I
本発明のポリウレタンウレア（固体基準）	2	4
グリセロール	0.1	
パンテノール	0.05	0.5
ポリクオタニウム-164	2	
セチルトリメチルアンモニウムクロリド	0.2	0.5
PEG-12 ジメチコン		0.5
シクロメチコン		0.5
ベンゾフェノン-3	0.1	
香料	q. s.	q. s.
エタノール	5	10
水	100%まで添加	100%まで添加
防腐剤	q. s.	q. s.
プロパン/ブタン/ジメチルエーテル	10	7
ジメチルエーテル		7
フロロカーボン 152 A		3

10

20

【0150】

【表 6】

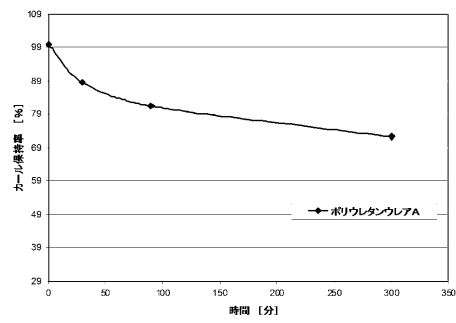
ヘアジェル/クリーム

	J	K	L
本発明のポリウレタンウレア（固体基準）	5	2	8
カルボマー	0.8		
アクリル酸/V P クロスポリマー		0.5	
アンモニウムアクリロイルジメチルタウレート/V P コポリマー			0.8
グリセロール	0.5		
パンテノール		0.5	0.5
プロピレングリコール			0.2
シクロメチコン		0.2	
中和剤	q. s.	q. s.	q. s.
香料	q. s.	q. s.	q. s.
エタノール	6		
水	100%まで添加	100%まで添加	100%まで添加
防腐剤	q. s.	q. s.	q. s.

30

40

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 G 18/75 (2006.01) C 0 8 G 18/75 0 1 0

(74)代理人 100129713
 弁理士 重森 一輝
 (74)代理人 100137213
 弁理士 安藤 健司
 (74)代理人 100143823
 弁理士 市川 英彦
 (74)代理人 100151448
 弁理士 青木 孝博
 (74)代理人 100183519
 弁理士 櫻田 芳恵
 (74)代理人 100196483
 弁理士 川崎 洋祐
 (74)代理人 100185959
 弁理士 今藤 敏和
 (74)代理人 100203035
 弁理士 五味淵 琢也
 (74)代理人 100146318
 弁理士 岩瀬 吉和
 (74)代理人 100127812
 弁理士 城山 康文
 (72)発明者 ゴフィー・ヴィアラ
 ドイツ5 0 9 3 5 ケルン、アム・ベートーヴェンパルク 6 番
 (72)発明者 ゼバスティアン・デア
 ドイツ4 0 5 9 3 デュッセルドルフ、アンガーシュトラッセ 9 9 番

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 国際公開第2 0 1 0 / 1 1 8 9 4 8 (WO, A 1)
 特表2 0 0 9 - 5 2 3 8 6 7 (JP, A)
 米国特許出願公開第2 0 1 1 / 0 0 4 5 2 8 8 (US, A 1)
 米国特許出願公開第2 0 1 2 / 0 0 2 1 2 1 3 (US, A 1)
 特表2 0 1 1 - 5 1 5 4 2 5 (JP, A)
 国際公開第2 0 0 9 / 1 1 8 1 0 5 (WO, A 1)
 特開昭5 5 - 0 8 2 1 5 4 (JP, A)
 米国特許出願公開第2 0 1 1 / 0 1 1 7 0 4 2 (US, A 1)
 特開2 0 0 3 - 2 5 3 2 4 8 (JP, A)
 特開2 0 0 4 - 2 8 5 0 4 3 (JP, A)
 特表2 0 0 9 - 5 3 2 5 4 8 (JP, A)
 特開2 0 0 8 - 1 8 9 5 5 2 (JP, A)
 特開2 0 0 8 - 2 6 0 7 2 2 (JP, A)
 特表2 0 1 1 - 5 1 5 4 2 4 (JP, A)
 特表2 0 1 3 - 5 2 1 3 6 3 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 A 6 1 K 8 / 0 0 - 8 / 9 9

A 6 1 Q 5 / 0 0 - 5 / 1 2
C 0 8 G 1 8 / 0 0 - 1 8 / 8 7
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C A p l u s (S T N)
R E G I S T R Y (S T N)