

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5552213号
(P5552213)

(45) 発行日 平成26年7月16日(2014.7.16)

(24) 登録日 平成26年5月30日(2014.5.30)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C 213/00	(2006.01)	C07C 213/00
C09K 3/00	(2006.01)	C09K 3/00
A61K 8/40	(2006.01)	A61K 8/40
A61Q 19/00	(2006.01)	A61Q 19/00
A61Q 5/00	(2006.01)	A61Q 5/00

Z

請求項の数 12 外国語出願 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-50544 (P2008-50544)
(22) 出願日	平成20年2月29日 (2008.2.29)
(65) 公開番号	特開2008-291007 (P2008-291007A)
(43) 公開日	平成20年12月4日 (2008.12.4)
審査請求日	平成23年2月25日 (2011.2.25)
(31) 優先権主張番号	07004302.1
(32) 優先日	平成19年3月2日 (2007.3.2)
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者	505066718 コグニス・アイピー・マネジメント・ゲ ゼルシャフト・ミット・ペシュレンクテル ・ハフツング Cognis IP Management GmbH ドイツ連邦共和国, 40589デュッセル ドルフ, ヘンケルストラーゼ, 67
(74) 代理人	100081422 弁理士 田中 光雄
(74) 代理人	100101454 弁理士 山田 卓二
(74) 代理人	100083356 弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】不斉カチオン性界面活性剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トリエタノールアミンと、

(i) C₆ ~ C₁₀ モノカルボン酸 30 ~ 70 重量%、および(ii) C₁₂ ~ C₂₂ モノカルボン酸 70 ~ 30 重量%

の混合物とを反応させ、生成したエステルを場合によりアルコキシル化後に、アルキル化剤を用いて四級化することによって得られる、非対称側鎖を有するエステルクオートであって、C₆ ~ C₁₀ モノカルボン酸(i)は、カプロン酸、カプリル酸、2-エチルヘキサン酸、カプリン酸およびそれらの混合物からなる群から選択され、およびC₁₂ ~ C₂₂ モノカルボン酸(ii)は、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘン酸およびエルカ酸ならびにそれらの混合物からなる群から選択される、非対称側鎖を有するエステルクオート。
10

【請求項 2】

以下の工程：

(a) カルボン酸のモノ-、ジ-、およびトリアルカノールアミンエステルの混合物を形成するために、(i) C₆ ~ C₁₀ モノカルボン酸 30 ~ 70 重量%、および(ii) C₁₂ ~ C₂₂ モノカルボン酸 70 ~ 30 重量%を含んでなるカルボン酸ブレンドをトリエタノールアミンによりエステル化する工程、および次いで

(b) 場合によりアルコキシル化を行った後に、アルキル化剤を用いて前記エステル混合物を四級化する工程

を含んでなる、非対称側鎖を有するエステルクオートの製造方法であって、
 (i) カプロン酸、カプリル酸、2 - エチルヘキサン酸、カプリン酸およびそれらの混合物からなる群から選択されるモノカルボン酸、および
 (i i) ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘン酸およびエルカ酸ならびにそれらの混合物からなる群から選択されるモノカルボン酸の混合物を用いる、製造方法。

【請求項 3】

カプリル酸およびステアリン酸からなるカルボン酸ブレンドを用いることを特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

群 (i) および (i i) のモノカルボン酸の混合物を 30 : 70 ~ 70 : 30 のモル比で用いることを特徴とする、請求項 2 または 3 に記載の方法。

【請求項 5】

カプリル酸およびステアリン酸からなるカルボン酸ブレンドを 30 : 70 ~ 70 : 30 のモル比で用いることを特徴とする、請求項 2 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

ハロゲン化アルキルおよびジアルキルサルフェートからなる群から選択されるアルキル化剤を用いることを特徴とする、請求項 2 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

塩化メチル、塩化ベンジルまたはジメチルサルフェートを用いることを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

エステル混合物中の窒素のモル量をもとに算出されたアルキル化剤 95 ~ 105 mol % を用いることを特徴とする、請求項 2 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

化粧品組成物の製造のための、請求項 1 に記載のエステルクオートの使用。

【請求項 10】

前記化粧品組成物は、肌手入れ組成物であることを特徴とする、請求項 9 に記載の使用。

【請求項 11】

前記化粧品組成物は、毛髪手入れ組成物であることを特徴とする、請求項 9 に記載の使用。

【請求項 12】

前記毛髪手入れ組成物は、シャンプーまたはコンディショナーであることを特徴とする、請求項 11 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化粧品の分野に関し、特に、毛髪および皮膚の手入れの用途に有用である、不齊側鎖を有する新規なポリマー・カチオン性界面活性剤に関する。

【背景技術】

【0002】

「エステルクオート」は、一般に、柔軟纖維用およびコンディショニングヘア用のいすれにも広く適当である四級化脂肪酸トリエタノールアミンエステル塩であると理解される。過去 10 年でこの物質は、その良好な生体毒生物学的な適合性によって、市場から従来の四級化アンモニウム化合物、例えばジステアリルジメチル塩化アンモニウムを大きく置き換えた。この主題の概要は、1990 年代前半から、例えば、O. Ponsati による C. R. C E D - C o n g r e s s 、バルセロナ、1992 年、第 167 頁に、R. Puchta 他による Tens. Surf. Det. 30, 186 (1993 年) に、M. B rock による Tens. Surf. Det. 30, 394 (1993 年) に、および R

10

20

30

40

50

. Lagermann らによる J. Am. Oil. Chem. Soc., 71, 97 (1994年) において公表されている。それ以来、特定の問題を解決するために適切なエステルクオートを求める者にとって、多くの最先端の技術はすでに利用可能であるので、様々な種類のエステルクオート、さらに「アミドクオート」が合成されてきた。それでもなお、市場または文献から既知の生成物が市場の要求を満たさない場合、特に消費者が複雑なプロファイルに適合する生成物を期待している場合には、差が見られる。

【0003】

例えば EP 00614349 B1 (Henkel) には、エステルクオートおよび脂肪アルコール（ポリグリコールエーテル）を含んでなる酸性毛髪手入れ組成物が開示される。前記エステルクオートは、6~22個の炭素原子を含んでなる脂肪酸から得ることができるが、好ましいエステルクオートは、少なくとも12個の炭素原子を含む。実施例も、牛脂またはヤシ油に基づく工業用 C16/18 脂肪酸から得られたそのエステルクオートに制限される。実際には、参考として長鎖または中鎖状で、従って対称側鎖を有するこれらの種類のみが開示される。そのようなエステルクオートの使用に関連した欠点は、一方でポンプスプレーの処方に對して粘度があまりにも高くおよび不安定であり、その使用特性、特にくし通り性と柔軟性能は改良の余地を残すという事実に由来する。

【特許文献1】EP 00614349 B1

【非特許文献1】O. Ponsati、「C. R. CED - Congress」、バルセロナ (Barcelona)、1992年、第167頁

【非特許文献2】R. Puchta他、「Tens. Surf. Det.」、1993年、30、186

【非特許文献3】M. Brock、「Tens. Surf. Det.」、1993年、30、394

【非特許文献4】R. Lagermann他、「J. Am. Oil. Chem. Soc.」、1994年、71、97

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従って、本発明の目的は、上述の欠点を克服する新規なエステルクオートを開発することであった。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、アルカノールアミンと、

(i) C₆~C₁₀ モノカルボン酸 30:70 重量%、および

(ii) C₁₂~C₂₂ モノカルボン酸 70:30 重量%

の混合物を反応させ、生成したエステルを場合によりアルコキシリ化後に、アルキル化剤を用いて四級化することによって得られる、不齊側鎖を有するエステルクオートに関する。

【0006】

驚くべきことに、不齊側鎖を組み入れることで分子の構造を変化させる、先行技術から既知の中／長鎖脂肪酸部分を短鎖状と中／長鎖状脂肪酸のバランスのとれた混合物に置き換えることは、本発明の根底にある問題を解決することが確認された。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明による不齊側鎖を有するエステルクオートは、新規なカチオン性界面活性剤を表す。より具体的には、エステルクオートは、アルカノールアミンと短鎖状脂肪酸および中／長鎖状脂肪酸の規定の混合物を反応させ、および生成したエステルを場合によりアルコキシリ化後に、既知の方法でアルキル化剤を用いて四級化することによって得られる。

【0008】

本発明に従って、適當なエステルクオートは、以下の一般式(I)：

10

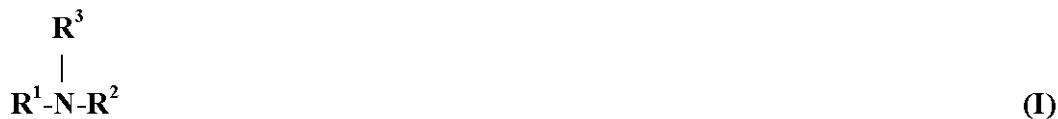
20

30

40

50

【化1】



(式中、

R^1 は、ヒドロキシエチル基を表し、 R^2 および R^3 は、互いに独立して、水素、メチルまたはヒドロキシエチル基を表す)

に従うアミンから誘導されるアルカノールアミンに由来する。典型的な例は、メチルジエタノールアミン (MDA)、モノエタノールアミン (MES)、ジエタノールアミン (DEA) およびトリエタノールアミン (TEA) である。本発明の好ましい実施態様においては、トリエタノールアミンは出発材料として用いられる。

【0009】

一方で、本発明のさらなる好ましい実施態様において、
(i) カプロン酸、カプリル酸、2-エチルヘキサン酸、カプリン酸およびそれらの混合物からなる群から選択されるモノカルボン酸、および
(ii) ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘン酸、エルカ酸およびそれらの混合物から選択されるモノカルボン酸の混合物を用い、および

群(i) および(ii) を表す脂肪酸は、脂肪と油の分離、必要に応じてさらなる分離および蒸留後に誘導し得る工業用脂肪酸混合物を含んでもよく、従って他の種類を含んでもよいと理解される。

【0010】

最終的な毛髪または皮膚手入れ製品の界面活性剤の特性に関して、約 30 : 70 ~ 約 70 : 30 のモル比で、好ましくは約 50 : 50 の比で群(i) と(ii) を形成するモノカルボン酸を用いることは、非常に有利であることが判明した。もっとも好ましいエステルクオートは、特に約 30 : 70 ~ 70 : 30 のモル比で用いる場合に、カプリル酸とステアリン酸からなる混合物から得られる。

【0011】

一方でトリアルカノールアミン、および他方で脂肪酸混合物を 1 : 1 ~ 1 : 2 . 2 のモル比で用いてよい。1 : 1 . 5 ~ 1 : 2 のトリアルカノールアミンと酸のモル比は、最適であることが証明された。エステル化は既知の方法、例えば国際特許出願 WO 91 / 01295 (Henkel) に記載のように行ってよい。ある有利な実施態様では、120 ~ 220、より具体的には 130 ~ 170 の間の温度で、0 . 01 ~ 1 bar の圧力下で行われる。適当な触媒は、出発材料に基づいて 0 . 01 ~ 0 . 1 重量% の量で、好ましくは約 0 . 05 ~ 約 0 . 07 重量% の量で使用し得る次亜リン酸およびそのアルカリ金属塩、好ましくは、次亜リン酸ナトリウムである。特に高い着色品質および安定性のために、助触媒として水素化ホウ素アルカリ金属および/または水素化ホウ素アルカリ土類金属、例えば、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素マグネシウム、および特に水素化ホウ素ナトリウムを用いることは有利であることが証明された。助触媒は、通常、再び出発材料に基づいて約 50 ~ 約 1000 ppm の量で、より具体的には約 100 ~ 約 500 ppm の量で用いられる。相当する方法は、ここに特に参照する DE 4308792 C1 および DE 4409322 C1 (Henkel) の主題もある。もう一つの方法として、エステル化を連続的工程で二成分を用いて行ってよい。

【0012】

ポリアルキレンオキシドを含有する不斉エステルクオートは、二の方法によって生成される。最初に、エトキシ化されたトリアルカノールアミンを用いてよい。これは、生成したエステルクオート中のアルキレンオキシドの分布が、アミンの三つの OH 基に対して実質的に同一であるという優位性を有する。しかし、それは、立体的理由によりエステル化

10

20

30

40

50

反応を行うことはさらに困難であるという欠点をも有する。従って、好ましい方法は、四級化前にエステルをアルコキシリ化することである。これは、既知の方法で、すなわち塩基性触媒の存在下で温度を上昇させて行い得る。適当な触媒は、例えば、アルカリ金属およびアルカリ土類金属水酸化物およびアルコラート、好ましくは水酸化ナトリウム、およびより好ましくはナトリウムメタノラートである。触媒は、通常、出発材料に基づいて0.5～5重量%、および好ましくは1～3重量%の量で用いられる。触媒を用いる場合、遊離ヒドロキシリ基は最初にアルコキシリ化される。しかし、焼成ハイドロタルサイトまたは脂肪酸で疎水化されたハイドロタルサイトを触媒として用いる場合、アルキレンオキシドは、エステル結合にも挿入される。この方法は、要求されるアルキレンオキシド分布が、アルコキシリ化されたトリアルカノールアミンを用いる場合に得られる分布に近い場合に好ましい。エチレンおよびプロピレンオキシドならびにそれらの混合物（ランダムまたはブロック状分布）をアルキレンオキシドとして用いてよい。反応は、通常、100～180の範囲の温度で行われる。エステル1モルあたりアルキレンオキシド平均1～10モルの組み入れは、親水性のエステルクオートを増加させ、溶解性を向上させ、そしてアニオン性界面活性剤への反応性を低減させる。

【0013】

脂肪酸トリアルカノールアミンエステルの四級化を既知の方法で行ってよい。アルキル化剤との反応は溶媒を存在させずに行ってもよいが、少なくとも80重量%、およびより具体的には少なくとも90重量%の固体含量を有する濃縮物の生成のために、少なくとも少量の水または低級アルコール、好ましくはイソプロピルアルコールを用いることが推奨される。適当なアルキル化剤はハロゲン化アルキルまたはアリール、例えば、塩化メチルなど、塩化ベンジルジアルキルサルフェート、例えば、ジメチルサルフェートまたはジエチルサルフェートなど、例えば、またはジアルキルカーボネート、例えば、ジメチルカーボネートまたはジエチルカーボネートなどである。エステルおよびアルキル化剤は、通常、エステル混合物中の窒素のモル量をもとに算出された95～105mol%の量、すなわち実質的に化学量論的割合で用いられる。反応温度は、通常、40～80の範囲で、より具体的には50～60の範囲である。反応後、例えばアンモニア、（アルカノール）アミン、アミノ酸、または例えばDE14026184A1（Henke1）に記載のようなオリゴペプチドの添加により、未反応アルキル化剤を消滅させることは望ましい。

【0014】

本発明の他の目的は、最終組成物をもとに算出された1～20、好ましくは2～15、およびより好ましくは5～10重量%の量で不斉側鎖を有する新規なエステルクオートが存在し得る、化粧品組成物、例えば、皮膚の手入れまたは毛髪の手入れ組成物などの製造のための、特にシャンプーまたはコンディショナーの製造のための、該エステルクオートの使用に関する。

【0015】

化粧品組成物

不斉側鎖を有する新規なエステルクオートを含んでなる組成物は、共界面活性剤、油成分、乳化剤、過脂化剤、真珠光沢ワックス、コンシスティンシーファクター、ポリマー、シリコーン化合物、ワックス、安定剤、一次および二次日焼け止め剤、フケ防止剤、生体由来物質、被膜形成剤、膨張剤、ヒドロトリープ、防腐剤、可溶化剤、錯化剤、還元剤、アルカリ化剤、香油、染料およびそれらと同類のもの、例えば、さらなる補助剤および添加剤などを含有し得る。

【0016】

共界面活性剤

他の好ましい補助剤および添加剤は、アニオン性および/または両性または両性イオン性界面活性剤である。アニオン性界面活性剤の典型的な例は、石鹼、アルキルベンゼンスルホネート、アルカンスルホネート、オレフィンスルホネート、アルキルエーテルスルホネート、グリセロールエーテルスルホネート、メチルエステルスルホネート、スルホ脂肪

10

20

30

40

50

酸、アルキルサルフェート、脂肪アルコールエーテルサルフェート、グリセロールエーテルサルフェート、脂肪酸エーテルサルフェート、ヒドロキシ混合エーテルサルフェート、モノグリセリド(エーテル)サルフェート、脂肪酸アミド(エーテル)サルフェート、モノ-およびジアルキルスルホスクシネート、モノ-およびジアルキルスルホスクシナメート、スルホトリグリセリド、アミド石鹼、エーテルカルボン酸およびその塩、脂肪酸イセチオネート、脂肪酸サルコシネート、脂肪酸タウリド、N-アシルアミノ酸、例えば、アシル乳酸、アシル酒石酸、アシルグルタミン酸およびアシルアスパラギン酸など、アルキルオリゴグルコシドサルフェート、蛋白質脂肪酸縮合物(特に小麦系の植物性製品)ならびにアルキル(エーテル)ホスフェートである。アニオン性界面活性剤がポリグリコールエーテル鎖を含有する場合、それは通常の同族体分布を有してよいが、好ましくは狭い範囲の同族体分布を有する。両性または両性イオン性界面活性剤の典型的な例は、アルキルベタイン、アルキルアミドベタイン、アミノプロピオネート、アミノグリシネート、イミダゾリニウムベタインおよびスルホベタインである。記載した界面活性剤は全て既知の化合物である。その構造と製造についての情報は、関連する概説書に見出すことができ、例えば、J. Falbe(編)、「消費者製品の界面活性剤(Surfactants in Consumer Products)」、Springer Verlag、Berlin、1987年、第54~124頁、またはJ. Falbe(編)、「触媒、界面活性剤および鉱油添加剤(Katalysatoren, Tenside und Mineraloel additive(Catalysts, Surfactants and Mineral Oil Additives))」、Thieme Verlag、Stuttgart、1978年、第123~217頁を参照されたい。¹⁰ 調製物中の界面活性剤の含量割合は、調製物に基づいて0.1~10重量%であってよく、好ましくは0.5~5重量%である。²⁰

【0017】

油成分

O/Wエマルションの構成成分を形成する適当な油成分は、例えば、6~18個、好ましくは8~10個の炭素原子を有する脂肪アルコールに基づくゲルベアルコール、直鎖状C₆~C₂₂脂肪酸と直鎖状または分枝状C₆~C₂₂脂肪アルコールとのエステル、または分枝状C₆~C₁₃カルボン酸と直鎖状または分枝状C₆~C₂₂脂肪アルコールとのエステル、例えば、ミリスチン酸ミリスチル、パルミチン酸ミリスチル、ステアリン酸ミリスチル、イソステアリン酸ミリスチル、オレイン酸ミリスチル、ベヘン酸ミリスチル、エルカ酸ミリスチル、ミリスチン酸セチル、パルミチン酸セチル、ステアリン酸セチル、イソステアリン酸セチル、オレイン酸セチル、ベヘン酸セチル、エルカ酸セチル、ミリスチン酸ステアリル、パルミチン酸ステアリル、ステアリン酸ステアリル、イソステアリン酸ステアリル、オレイン酸ステアリル、ベヘン酸ステアリル、エルカ酸ステアリル、ミリスチン酸イソステアリル、パルミチン酸イソステアリル、ステアリン酸イソステアリル、イソステアリン酸イソステアリル、オレイン酸イソステアリル、ベヘン酸イソステアリル、オレイン酸イソステアリル、ミリスチン酸オレイル、パルミチン酸オレイル、ステアリン酸オレイル、イソステアリン酸オレイル、イソステアリン酸オレイル、オレイン酸オレイル、ベヘン酸オレイル、エルカ酸オレイル、ミリスチン酸ベヘニル、パルミチン酸ベヘニル、ステアリン酸ベヘニル、イソステアリン酸ベヘニル、オレイン酸ベヘニル、ベヘン酸ベヘニル、エルカ酸ベヘニル、ミリスチン酸エルシル、パルミチン酸エルシル、ステアリン酸エルシル、イソステアリン酸エルシル、オレイン酸エルシル、ベヘン酸エルシルおよびエルカ酸エルシルなどである。直鎖状C₆~C₂₂脂肪酸と分枝状アルコール、特に2-エチルヘキサノールとのエステル、C₁₈~C₃₈アルキルヒドロキシカルボン酸と直鎖状または分枝状C₆~C₂₂脂肪アルコールとのエステル、特にリンゴ酸ジオクチル、直鎖状および/または分枝状脂肪酸とポリオール(例えば、プロピレングリコール、二量体ジオールまたは三量体トリオールなど)および/またはゲルベアルコールとのエステル、C₆~C₁₀脂肪酸に基づくトリグリセリド、C₆~C₁₈脂肪酸に基づく液状モノノジ/トリグリセリド混合物、C₆~C₂₂脂肪アルコールおよび/またはゲルベアルコールと芳香族カルボン酸、³⁰⁴⁰⁵⁰

特に安息香酸とのエステル、C₂～C₁₂ジカルボン酸と1～22個の炭素原子を有する直鎖状または分枝状アルコールまたは2～10個の炭素原子および2～6個のヒドロキシリル基を有するポリオールとのエステル、植物油、分枝状第一級アルコール、置換シクロヘキサン、直鎖状および分枝状C₆～C₂₂脂肪アルコールカーボネート、例えば、ジカブリリルカーボネート(Cetiol(登録商標)CC)など、6～18個、好ましくは8～10個の炭素原子を有する脂肪アルコールに基づくゲルベカーボネート、安息香酸と直鎖状および/または分枝状C₆～C₂₂アルコールとのエステル(例えば、Finsolv(登録商標)TN)、1アルキル基あたり6～22個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝状で対称または不齊ジアルキルエーテル、例えば、ジカブリリルエーテル(Cetiol(登録商標)OE)など、エポキシ化脂肪酸エステルとポリオールの開環生成物および/または脂肪族またはナフテン系炭化水素、例えばスクアラン、スクアレンまたはジアルキルシクロヘキサンなどは適当である。

【0018】

乳化剤

例えば、下記を含む他の界面活性剤を、乳化剤として調製物に添加してもよい：

- ・直鎖状C₈～C₂₂脂肪アルコール、C₁₂～C₂₂脂肪酸、およびアルキル基に8～15個の炭素原子を含有するアルキルフェノールへの、エチレンオキシド2～30molおよび/またはプロピレンオキシド0～5molの付加生成物；
- ・グリセロールへのエチレンオキシド1～30molの付加生成物の、C₁₂～C₁₈脂肪酸モノエステルおよびジエステル；
- ・6～22個の炭素原子を含有する飽和および不飽和脂肪酸のグリセロールモノ-およびジエステル、およびソルビタンモノ-およびジエステル、ならびにそれらのエチレンオキシド付加生成物；
- ・ヒマシ油および/または硬化ヒマシ油へのエチレンオキシド15～60molの付加生成物；
- ・ポリオールエステル、および特に、ポリグリセロールエステル、例えば、ポリグリセロールポリリシノール酸、ポリグリセロールポリ-12-ヒドロキシステアリン酸、またはポリグリセロールイソステアリン酸二量体など。これらの数種類に由来する化合物の混合物も適当である；
- ・ヒマシ油および/または硬化ヒマシ油へのエチレンオキシド2～15molの付加生成物；
- ・直鎖状、分枝状、不飽和、または飽和C₆～C₂₂脂肪酸、リシノール酸、および12-ヒドロキシステアリン酸、ならびにグリセロール、ポリグリセロール、ペンタエリトリトール、-ジペンタエリトリトール、糖アルコール(例えば、ソルビトール)、アルキルグルコシド(例えば、メチルグルコシド、ブチルグルコシド、ラウリルグルコシド)、およびポリグルコシド(例えばセルロース)に基づく部分エステル；
- ・モノ-、ジおよびトリアルキルリン酸およびモノ-、ジ-および/またはトリ-P E G-アルキルリン酸およびそれらの塩；
- ・羊毛ろうアルコール；
- ・ポリシロキサン/ポリアルキルポリエーテルコポリマーおよび相当する誘導体；
- ・ペンタエリトリトール、脂肪酸、クエン酸と、脂肪アルコールの混合エステル、および/またはC₆～C₂₂脂肪酸、メチルグルコースおよびポリオール、好ましくはグリセロールまたはポリグリセロールの混合エステル；
- ・ポリアルキレングリコール、および
- ・グリセロールカーボネート。

【0019】

脂肪アルコール、脂肪酸、アルキルフェノール、脂肪酸のグリセロールモノ-およびジエステルおよびソルビタンモノ-およびジエステル、またはヒマシ油へのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドの付加生成物は、市販製品として既知である。それらは、平均アルコキシリル化度がエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドと、

10

20

30

40

50

付加反応が行われる基質の量との間の比に相当する、同族体の混合物である。グリセロールへのエチレンオキシドの付加生成物の C_{12/18} 脂肪酸モノエステルおよびジエステルは、化粧品調製物用の再脂化剤として既知である。好ましい乳化剤を以下に詳細に記載する：

【0020】

・部分グリセリド

適当な部分グリセリドの典型的な例は、ヒドロキシステアリン酸モノグリセリド、ヒドロキシステアリン酸ジグリセリド、イソステアリン酸モノグリセリド、イソステアリン酸ジグリセリド、オレイン酸モノグリセリド、オレイン酸ジグリセリド、リシノール酸モノグリセリド、リシノール酸ジグリセリド、リノール酸モノグリセリド、リノール酸ジグリセリド、リノレン酸モノグリセリド、リノレン酸ジグリセリド、エルカ酸モノグリセリド、エルカ酸ジグリセリド、酒石酸モノグリセリド、酒石酸ジグリセリド、クエン酸モノグリセリド、クエン酸ジグリセリド、リンゴ酸モノグリセリド、リンゴ酸ジグリセリド、および製造工程に由来するトリグリセリド少量をさらに含有し得る、それらの工業用混合物である。前記の部分グリセリドへのエチレンオキシド 1~30、好ましくは 5~10 mol の付加生成物も適当である。

【0021】

・ソルビタンエステル

適当なソルビタンエステルは、モノイソステアリン酸ソルビタン、セスキイソステアリン酸ソルビタン、ジイソステアリン酸ソルビタン、トリイソステアリン酸ソルビタン、モノオレイン酸ソルビタン、セスキオレイン酸ソルビタン、ジオレイン酸ソルビタン、トリオレイン酸ソルビタン、モノエルカ酸ソルビタン、セスキエルカ酸ソルビタン、ジエルカ酸ソルビタン、トリエルカ酸ソルビタン、モノリシノール酸ソルビタン、セスキリシノール酸ソルビタン、ジリシノール酸ソルビタン、トリリシノール酸ソルビタン、モノヒドロキシステアリン酸ソルビタン、セスキヒドロキシステアリン酸ソルビタン、ジヒドロキシステアリン酸ソルビタン、トリヒドロキシステアリン酸ソルビタン、モノ酒石酸ソルビタン、セスキ酒石酸ソルビタン、ジ酒石酸ソルビタン、トリ酒石酸ソルビタン、モノクエン酸ソルビタン、セスキクエン酸ソルビタン、ジクエン酸ソルビタン、トリクエン酸ソルビタン、モノマレイン酸ソルビタン、セスキマレイン酸ソルビタン、ジマレイン酸ソルビタン、トリマレイン酸ソルビタン、およびそれらの工業用混合物である。前記のソルビタンエステルへのエチレンオキシド 1~30、好ましくは 5~10 mol の付加生成物も適当である。

【0022】

・ポリグリセロールエステル

適当なポリグリセロールエステルの典型的な例は、ポリグリセリル-2ジポリヒドロキシステアレート (Dehymuls (登録商標) PGPH)、ポリグリセリン-3-ジイソステアレート (Lameform (登録商標) TG1)、ポリグリセリル-4イソステアレート (Isolan (登録商標) GI 34)、ポリグリセリル-3オレエート、ジイソステアロイルポリグリセリル-3ジイソステアレート (Isolan (登録商標) PDI)、ポリグリセリル-3メチルグルコースジステアレート (Tego Care (登録商標) 450)、ポリグリセリル-3蜜ろう (Cera Bellina (登録商標))、ポリグリセリル-4カブレート (カプリン酸ポリグリセロール T2010/90)、ポリグリセリル-3セチルエーテル (Chimexane (登録商標) NL)、ポリグリセリル-3ジステアレート (Cremophor (登録商標) GS 32) およびポリグリセリルポリリシノレート (Admul (登録商標) WOL 1403)、ポリグリセリルイソステアレートニ量化体およびそれらの混合物である。他の適当なポリオールエステルの例は、任意にエチレンオキシド 1~30 mol と反応させた、トリメチロールプロパンまたはペンタエリトリトールと、ラウリン酸、ヤシ油脂肪酸、獸脂脂肪酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘン酸およびそれらと同類のものとのモノ-、ジ- およびトリエステルである。

10

20

30

40

50

【0023】

典型的なアニオン性乳化剤は、脂肪族C₁₂～₂₂脂肪酸、例えば、パルミチン酸、ステアリン酸またはベヘン酸など、およびC₁₂～₂₂ジカルボン酸、例えば、アゼライン酸またはセバシン酸などである。

【0024】

他の適当な乳化剤は、両性イオン性界面活性剤である。両性イオン性界面活性剤は、分子中に少なくとも一つの四級アンモニウム基、および少なくとも一つのカルボン酸基と一つのスルホン酸基を含有する界面活性化合物である。特に適当な両性イオン性界面活性剤は、いわゆるベタイン、例えば、アルキル基またはアシル基中に8～18個の炭素原子を含有するN-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムグリシネート、例えばココアルキルジメチルアンモニウムグリシネート、N-アシルアミノプロピル-N,N-ジメチルアンモニウムグリシネート、例えばココアシルアミノプロピルジメチルアンモニウムグリシネート、および2-アルキル-3-カルボキシメチル-3-ヒドロキシエチルイミダゾリンなど、およびココアシルアミノエチルヒドロキシエチルカルボキシメチルグリシネートである。CTFA名コカミドプロピルベタインで知られる脂肪酸アミド誘導体が特に好ましい。両性界面活性剤も適当な乳化剤である。両性界面活性剤は、C₈～₁₈のアルキル基またはアシル基に加えて、分子中に少なくとも一つの遊離アミノ基、および少なくとも一つの-COOH基または-SO₃H基を含有し、内部塩を形成し得る界面活性化合物である。適当な両性界面活性剤の例は、アルキル基中に約8～18個の炭素原子を含有する、N-アルキルグリシン、N-アルキルプロピオン酸、N-アルキルアミノ酪酸、N-アルキルイミノジプロピオン酸、N-ヒドロキシエチル-N-アルキルアミドプロピルグリシン、N-アルキルタウリン、N-アルキルサルコシン、2-アルキルアミノプロピオン酸、およびアルキルアミノ酢酸である。特に好ましい両性界面活性剤は、N-ココアルキルアミノプロピオネート、ココアシルアミノエチルアミノプロピオネート、およびC₁₂～₁₈アシルサルコシンである。10

【0025】

過脂化剤

過脂化剤は、例えば、ラノリンおよびレシチン、ならびにポリエトキシル化またはアシル化ラノリンおよびレシチン誘導体、ポリオール脂肪酸エステル、モノグリセリド、ならびに脂肪酸アルカノールアミドなどの物質から選択してよく、脂肪酸アルカノールアミドは、気泡安定剤としても働く。30

【0026】

コンステンシーファクター

主に用いるコンステンシーファクターは、12～22個、好ましくは16～18個の炭素原子を含有する脂肪アルコールまたはヒドロキシ脂肪アルコール、ならびに部分グリセリド、脂肪酸またはヒドロキシ脂肪酸である。これらの物質と、アルキルオリゴグルコシドおよび/または同一鎖長の脂肪酸-N-メチルグルカミドおよび/またはポリグリセロールポリ-12-ヒドロキシステアレートとの組み合わせは好ましく用いられる。

【0027】

増粘剤

適当な増粘剤は、例えば、Aerosil(登録商標)型(親水性シリカ)、多糖類、とりわけ、キサンガム、グアーレルグアール、寒天、アルギン酸塩およびチロース、カルボキシメチルセルロースおよびヒドロキシエチルセルロース、脂肪酸の比較的高分子量のポリエチレングリコールモノエステルおよびジエステル、ポリアクリル酸エステル(例えばCarbopol(登録商標)[Goodrich]、またはSynthale(登録商標)[Sigma])、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコールおよびポリビニルピロリドン、界面活性剤、例えば、エトキシ化脂肪酸グリセリドなど、脂肪酸とポリオール、例えば、ペンタエリトリトールまたはトリメチロールプロパンとのエステル、狭い範囲の脂肪アルコールエトキシレート、および電解質、例えば、塩化ナトリウムおよび塩化アンモニウムなどである。40

10

20

30

40

50

【0028】

ポリマー

適当なカチオン性ポリマーは、例えば、カチオン性セルロース誘導体、例えば、Polymer JR 400 (登録商標) の名称で Amerchol から入手可能な四級化ヒドロキシエチルセルロースなど、カチオン性澱粉、ジアリルアンモニウム塩とアクリルアミドのコポリマー、四級化ビニルピロリドン / ビニルイミダゾールポリマー、例えば、Luviquat (登録商標) (BASF) など、ポリグリコールとアミンの縮合生成物、四級化コラーゲンポリペプチド、例えば、ラウリルジモニウムヒドロキシプロピル加水分解コラーゲン (Lamequat (登録商標) L, Gruenau) など、四級化小麦ポリペプチド、ポリエチレンイミン、カチオン性シリコーンポリマー、例えば、アモジメチコーンなど、アジピン酸とジメチルアミノヒドロキシプロピルジエチレントリアミンのコポリマー (Cartartetine (登録商標) Sandoz) 、アクリル酸とジメチルジアリルアンモニウムクロリドのコポリマー (Merquat (登録商標) 550 、Chemviron) 、ボリアミノポリアミドおよびその水溶性架橋ポリマー、カチオン性キチン誘導体、例えば、場合により微結晶分布の四級化キトサンなど、ジハロアルキル、例えばジブロモブタンと、ビス - ジアルキルアミン、例えばビス - ジメチルアミノ - 1,3 - ブロパンとの縮合生成物、カチオン性グアガム、例えば、Celanese の Jaguar (登録商標) CBS 、Jaguar (登録商標) C - 17 、Jaguar (登録商標) C - 16 など、四級化アンモニウム塩ポリマー、例えば、Miranol の Mirapol (登録商標) A - 15 、Mirapol (登録商標) AD - 1 、Mirapol (登録商標) AZ - 1 、および商標名 Rheocare (登録商標) CC または Ultragel (登録商標) 300 で市販されている種々のポリクオタニウム型 (例えば 6 、7 、32 または 37) である。

【0029】

適当なアニオン性、両性イオン性、両性およびノニオン性ポリマーは、例えば、酢酸ビニル / クロトン酸コポリマー、ビニルピロリドン / ビニルアクリレートコポリマー、酢酸ビニル / マレイン酸ブチル / イソボルニルアクリレートコポリマー、メチルビニルエーテル / 無水マレイン酸コポリマーおよびそれらのエステル、非架橋およびポリオール架橋ポリアクリル酸、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド / アクリレートコポリマー、オクチルアクリルアミド / メチルメタクリレート / tert. - ブチルアミノエチルメタクリレート / 2 - ヒドロキシプロピルメタクリレートコポリマー、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン / 酢酸ビニルコポリマー、ビニルピロリドン / 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ターポリマー、および場合により誘導体化されたセルロースエーテルおよびシリコーンである。

【0030】

真珠光沢ワックス

適当な真珠光沢ワックスは、例えば、アルキレングリコールエステル、特にジステアリン酸エチレングリコール ; 脂肪酸アルカノールアミド、特にヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド ; 部分グリセリド、特にステアリン酸モノグリセリド ; 場合によりヒドロキシ置換された多塩基性カルボン酸と 6 ~ 22 個の炭素原子を含有する脂肪アルコールとのエステル、特に酒石酸の長鎖状エステル ; 脂肪化合物、例えば、少なくとも 24 個の炭素原子を含有する、脂肪アルコール、脂肪ケトン、脂肪アルデヒド、脂肪エーテルおよび脂肪カーボネート、特にラウロンおよびジステアリルエーテルなど ; 脂肪酸、例えば、ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸またはベヘン酸など、12 ~ 22 個の炭素原子を含有する脂肪アルコール、および / または 2 ~ 15 個の炭素原子および 2 ~ 10 個のヒドロキシル基を含有するポリオールによる 12 ~ 22 個の炭素原子を含有するオレフィンエポキシドの開環生成物、ならびにそれらの混合物である。

【0031】

シリコーン

適当なシリコーン化合物は、例えば、室温で液状および樹脂状のいずれであってもよい

10

20

30

40

50

ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、環式シリコーンおよびアミノ-、脂肪酸-、アルコール-、ポリエーテル-、エポキシ-、フッ素-、グリコシド-、および/またはアルキル-変性シリコーン化合物である。他の適当なシリコーン化合物は、200~300個のジメチルシロキサン単位の平均鎖長を有するジメチコーンと水素化シリケートの混合物であるシメチコーンである。適当な揮発性シリコーンの詳細な総説は、Todd他、Cosm. Toil., 91, 27 (1976年)で見ることができる。

【0032】

ワックス

使用する天然油の他に、ワックス、とりわけ天然ワックス、例えばカンデリーラワックス、カルナバワックス、木ろう、アフリカハネガヤ草ワックス、コルクワックス、グアルマワックス、米油ワックス、サトウキビワックス、オウリクリワックス、モンタンワックス、蜜ろう、セラックワックス、鯨ろう、ラノリン(ウールワックス)、鳥脂肪、セレン、オゾケライト(地ろう)、ワセリン、パラフィンワックスおよびミクロワックスなど；化学変性ワックス(硬質ワックス)、例えば、モンタンエステルワックス、サソールワックス、水素化ホホバワックスなど、および合成ワックス、例えば、ポリアルキレンワックス、およびポリエチレングリコールワックスなどは調製物中に存在してもよい。

【0033】

安定剤

脂肪酸の金属塩、例えば、マグネシウム、アルミニウムおよび/または亜鉛のステアリン酸塩またはリシノール酸塩などを安定剤として用いてよい。

【0034】

一次日焼け止め剤

本発明における一次日焼け止め剤は、例えば、室温で液状または結晶状であり、紫外線を吸収し、吸収したエネルギーを長波長放射、例えば熱の形で放出することができる有機物質(光フィルター)である。UV-Bフィルターは、油溶性または水溶性であってよい。以下は、油溶性物質の例である：

- ・3-ベンジリデンカンファーまたは3-ベンジリデンノルカンファー、およびそれらの誘導体、例えば3-(4-メチルベンジリデン)カンファー；

- ・4-アミノ安息香酸誘導体、好ましくは、4-(ジメチルアミノ)安息香酸-2-エチルヘキシリエステル、4-(ジメチルアミノ)安息香酸-2-オクチルエステル、および4-(ジメチルアミノ)安息香酸アミルエステル；

- ・ケイ皮酸エステル、好ましくは、4-メトキシケイ皮酸-2-エチルヘキシリエステル、4-メトキシケイ皮酸プロピルエステル、4-メトキシケイ皮酸イソアミルエステル、2-シアノ-3,3-フェニルケイ皮酸-2-エチルヘキシリエステル(Octocrylene)；

- ・サリチル酸エステル、好ましくは、サリチル酸-2-エチルヘキシリエステル、サリチル酸-4-イソプロピルベンジルエステル、サリチル酸ホモメンチルエステル；

- ・ベンゾフェノンの誘導体、好ましくは、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4'-メトキシ-4'-メチルベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン；

- ・ベンザルマロン酸のエステル、好ましくは、4-メトキシベンザルマロン酸ジ-2-エチルヘキシリエステル；

- ・トリアジン誘導体、例えば、2,4,6-トリアニリノ-(p-カルボ-2'-エチル-1'-ヘキシリオキシ)-1,3,5-トリアジンなど、およびオクチルトリアゾンまたはジオクチルブタミドトリアゾン(Uvasorb HEB)；

- ・プロパン-1,3-ジオン、例えば、1-(4-tert.ブチルフェニル)-3-(4'-メトキシフェニル)-プロパン-1,3-ジオンなど；

- ・ケトトリシクロ(5.2.1.0)デカン誘導体。

【0035】

適当な水溶性物質は、以下のとおりである。

10

20

30

40

50

・2-フェニルベンズイミダゾール-5-スルホン酸、およびそのアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アルキルアンモニウム、アルカノールアンモニウムおよびグルカアンモニウム塩；

・ベンゾフェノンのスルホン酸誘導体、好ましくは2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸およびその塩；

・3-ベンジリデンカンファーのスルホン酸誘導体、例えば、4-(2-オキソ-3-ボルニリデンメチル)-ベンゼンスルホン酸および2-メチル-5-(2-オキソ-3-ボルニリデン)-スルホン酸、およびそれらの塩。

【0036】

典型的なUV-Aフィルターは、特にベンゾイルメタンの誘導体、例えば、1-(4'-tert.ブチルフェニル)-3-(4'-メトキシフェニル)-プロパン-1,3-ジオン、4-tert.ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン(Parson(登録商標)1789)、または1-フェニル-3-(4'-イソプロピルフェニル)-プロパン-1,3-ジオン、およびエナミン化合物(BASF)などである。UV-AおよびUV-Bフィルターは、勿論、混合物の形態で用いてもよい。特に良好な組み合わせは、ベンゾイルメタン誘導体、例えば4-tert.ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン(Parson(登録商標)1789)、およびケイ皮酸のエステル、好ましくは4-メトキシケイ皮酸-2-エチルヘキシリエステルおよび/または4-メトキシケイ皮酸プロピルエステルおよび/または4-メトキシケイ皮酸イソアミルエステルと組み合わせて2-シアノ-3,3-フェニルケイ皮酸-2-エチルヘキシリエステル(Octocrylene(登録商標))からなる。このような組み合わせは、水溶性フィルター、例えば、2-フェニルベンズイミダゾール-5-スルホン酸およびそのアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アルキルアンモニウム、アルカノールアンモニウムおよびグルカアンモニウム塩などと有利に組み合わされる。

【0037】

二次日焼け止め剤

上述の一次日焼け止め剤の群の他に、抗酸化剤型の二次日焼け止め剤も使用してもよい。抗酸化剤型の二次日焼け止め剤は、UV光線が皮膚へと通る際に開始される光化学反応連鎖を阻害する。典型的な例は、非常に少量の適合用量で、アミノ酸(例えば、グリシン、ヒスチジン、チロシン、トリプトファン)およびそれらの誘導体、イミダゾール(例えば、ウロカニン酸)およびそれらの誘導体、ペプチド、例えば、D,L-カルノシン、D-カルノシン、L-カルノシンおよびそれらの誘導体(例えば、アンゼリン)など、カロチノイド、カロテン(例えば、-カロテン、-カロテン、リコピン)およびそれらの誘導体、クロロゲン酸およびその誘導体、リポ酸およびその誘導体(例えば、ジヒドロリポ酸)、アウロチオグルコース、プロピルチオウラシルおよび他のチオール(例えば、チオレドキシン、グルタチオン、システイン、シスチン、シスタミンおよびそれらのグリコシル、N-アセチル、メチル、エチル、プロピル、アミル、ブチルおよびラウリル、パルミトイ、オレイル、-リノレイル、コレステリルおよびグリセリルエステル)およびそれらの塩、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、チオジプロピオン酸およびそれらの誘導体(エステル、エーテル、ペプチド、脂質、ヌクレオチド、ヌクレオシドおよび塩)およびスルホキシミン化合物(例えば、ブチオニンスルホキシミン、ホモシステインスルホキシミン、ブチオニンスルホン、ペンタ-、ヘキサ-およびヘプタ-チオニンスルホキシミン)、同様に、(金属)キレート剤(例えば、-ヒドロキシ脂肪酸、パルミチン酸、フィチン酸、ラクトフェリン)、-ヒドロキシ酸(例えば、クエン酸、乳酸、リンゴ酸)、フミン酸、胆汁酸、胆汁抽出物、ビリルビン、ビリベルビン、EDTA、EGTAおよびそれらの誘導体、不飽和脂肪酸およびその誘導体(例えば、リノレン酸、オレイン酸)、葉酸およびその誘導体、ユビキノンおよびユビキノールならびにそれらの誘導体、ビタミンCおよびその誘導体(例えば、パルミチン酸アスコルビル、リン酸アスコルビルMg、酢酸アスコルビル)、トコフェロールおよび誘導体(例えば、酢酸ビタミンE)、ビタミンAおよび誘導体(パルミチン酸ビタミンA)

、およびベンゾイン樹脂の安息香酸コニフェリル、ルチン酸およびその誘導体、グリコシルルチン、フェルラ酸、フルフリリデングルシトール、カルノシン、ブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、ノルジヒドログアヤク樹脂酸、ノルジヒドログアヤレック酸、トリヒドロキシブチロフェノン、尿酸およびその誘導体、マンノースおよびその誘導体、スーパーオキシドジスムターゼ、二酸化チタン（例えばエタノール中の分散体）、亜鉛およびその誘導体（例えば、ZnO、ZnSO₄）、セレンおよびその誘導体（例えば、セレンメチオニン）、スチルベンおよびその誘導体（例えば、酸化スチルベン、酸化トランス-スチルベン）、および塩、エステル、エーテル、糖、又クレオチド、又クレオシド、ペプチドおよび脂質のようなこれらの活性物質の誘導体である。

【0038】

10

生体由来物質

本発明において、生体由来物質は、例えば、トコフェロール、酢酸トコフェロール、パルミチン酸トコフェロール、アスコルビン酸、（デオキシ）リボ核酸およびその分解生成物、-グルカン、レチノール、ビサボロール、アラントイン、フィタントリオール、パンテノール、AHA酸、アミノ酸、セラミド、疑似セラミド、精油、植物抽出物、例えば、ブルーン抽出物、バンバラナツツ抽出物、およびビタミン複合体である。

【0039】

抗微生物剤

適当な抗微生物剤は、原則として、グラム陽性菌に対して作用する全ての物質、例えば4-ヒドロキシ安息香酸ならびにその塩およびエステル、N-(4-クロロフェニル)-N'-(3,4-ジクロロフェニル)ウレア、2,4,4'-トリクロロ-2'-ヒドロキシジフェニルエーテル(triclosan)、4-クロロ-3,5-ジメチルフェノール、2,2'-メチレンビス(6-プロモ-4-クロロフェノール)、3-メチル-4-(1-メチルエチル)フェノール、2-ベンジル-4-クロロフェノール、3-(4-クロロフェノキシ)-1,2-プロパンジオール、3-ヨード-2-プロピニルブチルカルバメート、クロロヘキシジン、3,4,4'-トリクロロカルバニリド(TTC)、抗菌性香料、チモール、タイム油、オイゲノール、丁香油、メントール、ハッカ油、ファルネソール、フェノキシエタノール、モノカプリン酸グリセロール、モノカプリル酸グリセロール、モノラウリン酸グリセロール(GLM)、モノカプリン酸ジグリセロール(DMC)、サリチル酸-N-アルキルアミド、例えば、n-オクチルサリチルアミドまたはn-デシルサリチルアミドなどである。

20

【0040】

30

酵素抑制剤

適当な酵素抑制剤は、例えば、エステラーゼ抑制剤である。これは、好ましくは、クエン酸トリアルキル、例えば、クエン酸トリメチル、クエン酸トリプロピル、クエン酸トリイソプロピル、クエン酸トリブチルなど、および特に、クエン酸トリエチル(Hydagen(登録商標)CAT)である。該物質は、酵素活性を阻害し、従って、臭気の形成を軽減する。適当なエステラーゼ抑制剤である他の物質は、硫酸またはリン酸ステロール、例えば、ラノステロール、コレステロール、カンペステロール、スティグマステロールおよびシトステロールサルフェートまたはホスフェートなど、ジカルボン酸およびそのエステル、例えば、グルタル酸、モノエチルグルタレート、ジエチルグルタレート、アジピン酸、モノエチルアジペート、ジエチルアジペート、マロン酸およびジエチルマロネートなど、ヒドロキシカルボン酸およびそのエステル、例えば、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸またはジエチルタートレート、および亜鉛グリシネットなどである。

40

【0041】

被膜形成剤

標準的な被膜形成剤は、例えば、キトサン、微結晶キトサン、四級化キトサン、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン/酢酸ビニルコポリマー、アクリル酸系のポリマー、四級化セルロース誘導体、コラーゲン、ヒアルロン酸およびその塩、ならびに類似化合物である。

50

【0042】

フケ防止剤

適当なフケ防止剤は、Pirocton Olamin (1-ヒドロキシ-4-メチル-6-(2,4,4-トリメチルペンチル)-2-(1H)-ピリジノンモノエタノールアミン塩)、Baypival (登録商標) (クリンバゾール)、Ketocconazole (登録商標) (4-アセチル-1-{4-[2-(2,4-ジクロロフェニル)r-2-(1H-イミダゾール-1-イルメチル)-1,3-ジオキシラン-c-4-イルメトキシフェニル}-ピペラジン、ケトコナゾール、エルビオール、二硫化セレン、コロイド硫黄、硫黄ポリエチレングリコールソルビタンモノオレエート、硫黄リシノールポリエトキシレート、硫黄タール留分、サリチル酸(またはヘキサクロロフェンと組合わせて)、ウンデシレン酸、モノエタノールアミドスルホコハク酸Na塩、Lamepon (登録商標) U D (蛋白質/ウンデシレン酸縮合物)、ジンクピリチオン、アルミニウムピリチオンおよびマグネシウムピリチオン/硫酸マグネシウムジピリチオンである。

【0043】

ヒドロトロープ

さらに、ヒドロトロープ、例えば、エタノール、イソプロピルアルコールまたはポリオールを流動挙動を改善するために用いてよい。適当なポリオールは、好ましくは2~15個の炭素原子および少なくとも2個のヒドロキシル基を含有する。ポリオールは、他の官能基、特にアミノ基を含有してよく、または窒素で変性されてよい。典型的な例は、下記のとおりである：

- ・グリセロール；
- ・アルキレングリコール、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、および100~1000ダルトンの平均分子量を有するポリエチレングリコールなど；
- ・自己縮合度1.5~1.0を有する工業用オリゴグリセロール混合物、例えば、ジグリセロール含量40~50重量%を有する工業用ジグリセロール混合物など；
- ・メチロール化合物、例えば、特に、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ペンタエリトリトールおよびジペンタエリトリトールなど；
- ・特にアルキル基中に1~8個の炭素原子を含有する低級アルキルグルコシド、例えば、メチルおよびブチルグルコシド；
- ・5~12個の炭素原子を含有する糖アルコール、例えば、ソルビトールまたはマンニトール；
- ・5~12個の炭素原子を含有する糖、例えば、グルコースまたはスクロース；
- ・アミノ糖、例えば、グルカミン；
- ・ジアルコールアミン、例えば、ジエタノールアミンまたは2-アミノプロパン-1,3-ジオールなど。

【0044】

防腐剤

適当な防腐剤は、例えば、フェノキシエタノール、ホルムアルデヒド溶液、パラベン、ペンタンジオールまたはソルビン酸、およびCosmetikverordnung (「化粧品指令」)の付属書6、パートAおよびBに挙げられた他の化合物類である。

【0045】

錯化剤

使用する錯化剤は、EDTA、NTA、リン酸、Trition B、ターピナルおよびフェナセチンから選択されてよい。さらに、還元剤、例えば、アスコルビン酸、硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムおよびそれらと同類のものは存在してよい。適当なアルカリ化剤は、アンモニア、モノエタノールアミン、(L)アルギニン、AMPなどである。

【0046】

香油

適当な香油は、天然および合成香料の混合物である。天然の香料は、花(ユリ、ラベン

10

20

30

40

50

ダー、バラ、ジャスミン、ネロリ、イランイラン)、茎および葉(ゲラニウム、パチョリ、プチグレン)、果実(アニス、コリアンダー、キャラウエー、ビャクシン)、果実皮(ベルガモット、レモン、オレンジ)、根(ナツメグ、アンゼリカ、セロリ、カルダモン、コスタス、イリス、カルマス)、樹木(松、ビャクダン、グアヤク、シーダー材、シタン)、ハーブおよび草(タラゴン、レモングラス、セージ、タイム)、棘および枝(トウヒ、モミ、松、小松)、樹脂およびバルサム(ガルバヌム、エレミ、安息香、ミルラ、オリバナム、オポポナックス)の抽出物を含む。動物性原料、例えば、シベット香およびビーバーを使用してもよい。典型的な合成香料化合物は、エステル、エーテル、アルデヒド、ケトン、アルコールおよび炭化水素型の生成物である。エステル型の香料化合物の例は、酢酸ベンジル、イソブチル酸フェノキシエチル、酢酸 p - t e r t . プチルシクロヘキシル、酢酸リナリル、酢酸ジメチルベンジルカルビニル、酢酸フェニルエチル、安息香酸リナリル、ギ酸ベンジル、グリシン酸エチルメチルフェニル、プロピオン酸アリルシクロヘキシル、プロピオン酸スチラリルおよびサリチル酸ベンジルである。エーテルには、例えばベンジルエチルエーテルが含まれ、アルデヒドには、例えば、8 ~ 18 個の炭素原子を含有する直鎖状アルカナール、シトラール、シトロネラール、シトロネリルオキシアセトアルデヒド、シクラメンアルデヒド、ヒドロキシシトロネラール、リリアールおよびボージュナールが含まれる。適当なケトンの例は、イオノン、- イソメチルイオノンおよびメチルセドリルケトンである。適当なアルコールは、アнетール、シトロネロール、オイゲノール、イソオイゲノール、ゲラニオール、リナロール、フェニルエチルアルコールおよびテルピネオールである。炭化水素は、主にテルペンおよびバルサムを含む。しかし、相まって快い香りを生成する、異なった香料化合物の混合物を使用することは好ましい。他の適当な香油は、芳香成分として主に使用される比較的低揮発性の精油である。具体例は、セージ油、カモミール油、丁香油、メリッサ油、ハッカ油、シナモン葉油、ライム花油、ジュニパーベリー油、ペチベル油、オリバヌム油、ガルバヌム油、ラブダナム油およびラベンダー油である。以下のものは、単独でまたは混合物の形態で好ましく用いられる: ベルガモット油、ジヒドロミルセノール、リリアール、ライラ - ル、シトロネロール、フェニルエチルアルコール、ヘキシルケイ皮アルデヒド、ゲラニオール、ベンジルアセトン、シクラメンアルデヒド、リナロール、ボイサムブレンフォルテ、アンブロキサン、インドール、ヘジオン、サンデライス、シトラス油、マンダリン油、オレンジ油、アリルアミルグリコレート、シクロバータル、ラベンジン油、サルビア油、ダマスクン、ゲラニウム油バー・ポン、サリチル酸シクロヘキシル、バートフィックスクール(V e r t o f i x coeur)、イソ - E - スーパー(I s o - E - S u p e r)、フィクソリド N P (F i x o l i d e N P)、エバニル、イラルディンガンマ、フェニル酢酸、酢酸ゲラニル、酢酸ベンジル、ローズオキシド、ロミラト、イロチルおよびフロラマト。

【 0 0 4 7 】

染料

適当な染料は、例えば、ドイツ国研究評議会の着色材料委員会(F a r b s t o f f k o m m i s s i o n d e r D e u t s c h e n f o r s c h u n g s g e m e i n s c h a f t)の刊行物「化粧品着色剤(K o s m e t i s c h e F a r b e m i t t e l)」、Verlag Chemie、ワインハイム、1984年、第81 ~ 106頁に挙げられるような、化粧品用に適当であり認可された物質である。具体例には、コチニールレッド A (C . I . 1 6 2 5 5)、パテントブルー V (C . I . 4 2 0 5 1)、インジゴチン (C . I . 7 3 0 1 5)、クロロフィリン (C . I . 7 5 8 1 0)、キノリンイエロー (C . I . 4 7 0 0 5)、二酸化チタン (C . I . 7 7 8 9 1)、インダントレンブルー R S (C . I . 6 9 8 0 0) およびマッダーレーキ (C . I . 5 8 0 0 0) が含まれる。発光性染料としてルミノールは存在してもよい。これらの染料は、混合物全体に基づいて 0 . 0 0 1 ~ 0 . 1 重量 % の濃度で通常用いられる。

【 0 0 4 8 】

補助剤および添加剤の全含量割合は、特定の組成物に基づいて 1 ~ 5 0 重量 % 、好みくは 5 ~ 4 0 重量 % であってよい。組成物は、標準的な加熱または冷却プロセスによって

生成されてよい。

【実施例】

【0049】

実施例 1

製造例 M 1

カプリル酸 259 g (1.8 モル)、ステアリン酸 511 g (1.05 モル)、および次リン酸 0.3 g を攪拌反応器中へ導入し、20 mbar の減圧下で 70 まで加熱した。その後、トリエタノールアミン 447 g (3 モル) を液滴状に数回に分けて添加し、同時に、温度を 120 まで上昇させた。添加後、反応混合物を 160 まで加熱し、圧力を 3 mbar まで減少させ、酸価が 5 mg KOH / g 未満に下がるまで混合物を 2.5 時間その状態で攪拌した。その後、混合物を 60 まで冷却し、窒素の導入により真空を破壊し、過酸化水素 0.6 g を 30 重量% 水溶液の形態で添加した。四級化工程のために、生成したエステルをイソプロピルアルコール 376 g 中に溶解させ、温度が 65 以上に上昇しないような割合で 1 時間にわたってジメチルスルフェート 357 g (2.83 モル) を生成した溶液に添加した。添加後、全窒素含量をサンプリングによって定期的に調査しながら、混合物をさらに 2.5 時間攪拌した。一定の全窒素含量に達した際、反応を終了させた。80 重量% の固形含量を有する生成物を得た。
10

【0050】

比較例 C 1

部分水素化ヤシ油脂肪酸 972 g (3.6 モル)、および次リン酸 0.3 g を攪拌反応器中に導入し、20 mbar の減圧下で 70 まで加熱した。その後、トリエタノールアミン 447 g (3 モル) を液滴状に数回に分けて添加し、同時に、温度を 120 まで上昇させた。添加後、反応混合物を 160 まで加熱し、圧力を 3 mbar まで減少させ、酸価が 5 mg KOH / g 未満に下がるまで混合物を 2.5 時間その状態で攪拌した。その後、混合物を 60 まで冷却し、窒素の導入により真空を破壊し、過酸化水素 0.6 g を 30 重量% 水溶液の形態で添加した。四級化工程のために、生成したエステルをイソプロピルアルコール 376 g 中に溶解させ、温度が 65 以上に上昇しないような割合で 1 時間にわたってジメチルスルフェート 357 g (2.83 モル) を生成した溶液に添加した。添加後、全窒素含量をサンプリングによって定期的に調査しながら、混合物をさらに 2.5 時間攪拌した。一定の全窒素含量に達した際、反応を終了させた。固形含量 80 重量% を有する生成物を得た。
20
30

【0051】

粘度の決定

本発明の実施例 M 1 による不斉エステルクオート、および対称エステルクオートの例としての比較例 C 1 を界面活性剤 6 重量%、セテアリルアルコール 1 重量%、および非イオン性乳化剤 (Eumulgin (登録商標) B2、Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) 1 重量% からなる酸性毛髪手入れ調製物中へ組み入れた（水を 100 重量%まで添加した）。エマルションの形成を室温で混合物を軽く攪拌することによって行う間に、調製物の pH 値を 3.5 に調節した。全ての場合において均質なエマルションを調製した。生成物の粘度をブルックフィールド法 (RVT、20、10 rpm、スピンドル 1) により決定した。結果を表 1 にまとめる。見てのとおり、本発明による対称エステルクオートを用いるエマルションの安定性は、対称側鎖を有するエステルクオートと比較してより安定している。
40

【0052】

【表1】

表1

粘度

実施例	エステルクオート	粘度 [mPa s]		
		1日後	2日後	10日後
1	M1	5.000	4.900	4.900
C1	C1	6.200	5.900	4.300

【0053】

10

柔軟性および静電気防止特性

柔軟性と静電気防止特性を試験するために、本発明による不斉エステルクオート、および比較の対称エステルクオートを5%水溶液を得るために水で希釈した。試験を茶色の毛髪のストランド(Alkinc #6634、長さ12cm、重さ1g)を用いて行った。湿潤くし通り性を決定するために、テスト溶液100mlを用いた5分間にわたる処理の前後においてストランドを試験した。続いて、ストランドを昇温した水(約38℃)1リットルを用いて1分間にわたって洗浄した。結果を表2にまとめる；テスト方法は、J.Soc.Cosm.Chem.24、782(1973年)にて詳細に説明される。柔軟特性は、6人の訓練を受けたパネルによって決定された。表2にまとめられた結果も三回の試験サイクルからの平均値で表される。小さい数値ほど、ストランドの柔軟性は良い。見てのとおり、不斉側鎖を有する新規なエステルクオートは、対称側鎖を有する比較エステルクオートよりも向上した柔軟性挙動を示し、湿潤くし通しに要する力を低減させる。

20

【0054】

【表2】

表2

柔軟性および湿潤くし通り性

実施例	エステルクオート	柔軟性	湿潤くし通り性 [mJ]		
			処理前	処理後	差
2	M1	1.8	69.6	20.4	49.2
C2	C1	2.0	61.0	16.2	44.8

30

【0055】

【表3】

以下の表3において、いくつかの処方例を示す。

表3

化粧品組成物(水と保存料を100重量%まで添加する)

組成物(INCI)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Texapon(登録商標)NSO ラウレス硫酸ナトリウム	-	-	-	-	-	-	38.0	38.0	25.0	-
Texapon(登録商標)SB3 ラウレススルホカク酸ニナトリウム	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0	-
Plantacare(登録商標)818 ココグルコシド	-	-	-	-	-	-	7.0	7.0	6.0	-
Plantacare(登録商標)PS10 ラウレス硫酸ナトリウム(および)ココグルコシド	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16.0
Dehyton(登録商標)PK45 コカミドプロピルベタイン	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0	-
実施例M1による不斉エステルクオート	2.0	2.0	2.0	2.0	4.0	4.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Dehyquart L(登録商標)80 ジココイルメチルエトキシモニウムメトサルフェート(および)プロピレングリコール	1.2	1.2	1.2	1.2	0.6	0.6	-	-	-	-
Eumulgin(登録商標)B2 セテアレス-20	0.8	0.8	-	0.8	-	1.0	-	-	-	-
Eumulgin(登録商標)VL75 ラウリルグルコシド(および)ポリグリセリル-2ポリヒドロキシステアレート(および)グリセリン	-	-	0.8	-	0.8	-	-	-	-	-
Lanette(登録商標)O セテアリルアルコール	2.5	2.5	2.5	2.5	3.0	2.5	-	-	-	-
Cutina(登録商標)GMS ステアリン酸グリセリル	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	-	-	-	-
Cetiol(登録商標)HE PEG-7グリセリルココエート	1.0	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-
Cetiol(登録商標)PGL ヘキシルデカノール(および)ラウリン酸ヘキシルデシル	-	1.0	-	-	1.0	-	-	-	-	-
Cetiol(登録商標)V オレイン酸デシル	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-
Eutanol(登録商標)G オクチルドデカノール	-	-	1.0	-	-	1.0	-	-	-	-
Nutrilan(登録商標)KeratinW 加水分解ケラチン	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-	-
Lamesoft(登録商標)LMG ラウリン酸グリセリル(および)ココイル加水分解コラーゲンカリウム	-	-	-	-	-	-	3.0	2.0	4.0	-
Euperlan(登録商標)PK3000AM ジステアリン酸グリコール(および)ラウレス-4(および)コカミドプロピルベタイン	-	-	-	-	-	-	-	3.0	5.0	5.0
General(登録商標)122N ソーヤステロール	-	-	-	-	1.0	1.0	-	-	-	-
Hydagen(登録商標)CMF キトサン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Copherol(登録商標)1250 酢酸トコフェロール	-	-	0.1	0.1	-	-	-	-	-	-
Arypon(登録商標)F Laureth-2	-	-	-	-	-	-	3.0	3.0	1.0	-
塩化ナトリウム	-	-	-	-	-	-	-	1.5	-	1.5

(1~4)毛髪治療剤、(5~6)コンディショナー、(7~8)シャワーバス、(9)シャワージェル、(10)洗浄ローション

【表4】

表3

化粧品組成物(水と保存料を100重量%まで添加する)一続き

組成物(INCI)	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Texapon(登録商標)NSO ラウレス硫酸ナトリウム	20.0	20.0	12.4	-	25.0	11.0	-	-	-	-
Texapon(登録商標)K14S ミレス硫酸ナトリウム	-	-	-	-	-	-	-	-	11.0	23.0
Texapon(登録商標)SB3 ラウレススルホコハク酸ニナトリウム	-	-	-	-	-	7.0	-	-	-	-
Plantacare(登録商標)818 ココグルコシド	5.0	5.0	4.0	-	-	-	-	-	6.0	4.0
Plantacare(登録商標)2000 デシリグルコシド	-	-	-	-	5.0	4.0	-	-	-	-
Plantacare(登録商標)PS10 ラウレス硫酸ナトリウム(および)ココグルコシド	-	-	-	40.0	-	-	16.0	17.0	-	-
Dehyton(登録商標)PK45 コカミドプロピルベタイン	20.0	20.0	-	-	8.0	-	-	-	-	7.0
Eumulgin(登録商標)B1 セテアレス-12	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-
Eumulgin(登録商標)B2 セテアレス-20	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-
Lameform(登録商標)TGI ポリグリセリル-3イソステアレート	-	-	-	4.0	-	-	-	-	-	-
Dehymuls(登録商標)PGPH ポリグリセリル-2ジポリヒドロキシステアレート	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-
Monomuls(登録商標)90-L12 ラウリン酸グリセリル	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	1.0
Cetiol(登録商標)HE PEG-7グリセリルココエート	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-
Eutanol(登録商標)G オクチルドデカノール	-	-	-	3.0	-	-	-	-	-	-
Nutrilan(登録商標)KeratinW 加水分解ケラチン	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	2.0
Nutrilan(登録商標)I 加水分解コラーゲン	1.0	-	-	-	-	2.0	-	2.0	-	-
Lamesoft(登録商標)LMG ラウリン酸グリセリル(および)ココイル 加水分解コラーゲンカリウム	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-
Lamesoft(登録商標)156 水素化黒脂グリセリド(および)ココイル 加水分解コラーゲンカリウム	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0
Gludadin(登録商標)WK ココイル加水分解小麦タンパク質ナトリウム	1.0	1.5	4.0	1.0	3.0	1.0	2.0	2.0	2.0	-
Euperlan(登録商標)PK3000AM ジステアリン酸グリコール(および)ラウレス-4(および)コカミドプロピルベタイン	5.0	3.0	4.0	-	-	-	-	3.0	3.0	-
Arlypon(登録商標)F Laureth-2	2.6	1.6	-	1.0	1.5	-	-	-	-	-
実施例M1による不齊エステルクオート	2.0	2.0	2.0	2.0	4.0	4.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Hydagen(登録商標)CMF キトサン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
塩化ナトリウム	-	-	-	-	-	1.6	2.0	2.2	-	3.0
グリセリン(86重量%)	-	5.0	-	-	-	-	-	1.0	3.0	-

(11~14)シャワーバス「ツー・イン・ワン」、(15~20)シャンプー

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	
A 6 1 Q 5/02	(2006.01)	A 6 1 Q 5/02
A 6 1 Q 5/06	(2006.01)	A 6 1 Q 5/06
C 0 7 C 219/06	(2006.01)	C 0 7 C 219/06

(74)代理人 100104592

弁理士 森住 憲一

(72)発明者 ホアキン・ビゴラ・リョサス

スペイン 0 8 2 0 1 サバデル、カリエノ ドゥラン・イ・ソルス・ヌメロ 1 - 9 番、エスク・ヘ、テ
ルセロ・プリメラ

(72)発明者 アンスガル・ベーラー

ドイツ連邦共和国 4 6 2 4 0 ボットロップ、ジークフリートシュトラーセ 8 0 番

(72)発明者 クリストイナ・アメラ・コネサ

スペイン 0 8 2 9 0 セルダニオラ・デル・バリエス、カリエノ ヒラルト 3 番、ベ 2

審査官 東 裕子

(56)参考文献 特開平 0 9 - 2 7 8 7 2 8 (JP, A)

特開昭 6 1 - 2 8 1 1 9 8 (JP, A)

特公昭 5 4 - 0 1 5 0 3 4 (JP, B 1)

特開 2 0 0 2 - 2 1 2 0 3 8 (JP, A)

特表平 0 9 - 5 0 3 5 1 3 (JP, A)

特表 2 0 0 3 - 5 3 5 1 0 8 (JP, A)

特表 2 0 0 0 - 5 1 2 2 8 7 (JP, A)

米国特許第 0 5 6 3 7 7 4 3 (US, A)

獨国特許出願公開第 1 9 9 0 2 5 2 8 (DE, A 1)

特表 2 0 0 9 - 5 3 9 9 8 2 (JP, A)

特開昭 5 8 - 0 6 2 1 4 2 (JP, A)

特開 2 0 0 2 - 3 2 7 1 9 5 (JP, A)

Lucita R. Laureles et al., Agricultural and Food Chemistry, 2 0 0 2 年, Vol.50(6), p.1
581-1586

Almudena Gil-Villarino et al., Nutrition Research, 1 9 9 8 年, Vol.18(7), p.1273-1285

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)