

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4747088号  
(P4747088)

(45) 発行日 平成23年8月10日 (2011. 8. 10)

(24) 登録日 平成23年5月20日 (2011. 5. 20)

|                         |              |
|-------------------------|--------------|
| (51) Int. Cl.           | F I          |
| A 6 1 K 8/89 (2006. 01) | A 6 1 K 8/89 |
| A 6 1 K 8/31 (2006. 01) | A 6 1 K 8/31 |
| A 6 1 Q 5/12 (2006. 01) | A 6 1 Q 5/12 |

請求項の数 10 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2006-504426 (P2006-504426)  
 (86) (22) 出願日 平成16年2月11日 (2004. 2. 11)  
 (65) 公表番号 特表2006-521302 (P2006-521302A)  
 (43) 公表日 平成18年9月21日 (2006. 9. 21)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2004/001410  
 (87) 国際公開番号 W02004/084846  
 (87) 国際公開日 平成16年10月7日 (2004. 10. 7)  
 審査請求日 平成18年12月11日 (2006. 12. 11)  
 (31) 優先権主張番号 03251827. 6  
 (32) 優先日 平成15年3月24日 (2003. 3. 24)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 590003065  
 ユニリーバー・ナームローゼ・ベンノート  
 シヤープ  
 オランダ国、3013・エイエル・ロッテ  
 ルダム、ヴェーナ 455  
 (74) 代理人 100062007  
 弁理士 川口 義雄  
 (74) 復代理人 100103920  
 弁理士 大崎 勝真  
 (74) 復代理人 100103492  
 弁理士 松井 史子

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヘアトリートメント組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコーン感圧粘着剤を含み、前記シリコーン感圧粘着剤は30～60重量部の少なくとも1種のポリジオルガノシロキサンが縮合された、40～70重量部の少なくとも1種のシリコーンコポリマー樹脂を含み、また前記シリコーンコポリマー樹脂は、式  $R_3SiO_{1/2}$  のトリオルガノシロキシ単位と式  $SiO_{4/2}$  の4官能性シロキシ単位とを、存在する各  $SiO_{4/2}$  単位に対して  $R_3Si_{1/2}$  単位が0.6から0.9となるモル比において含み、また、前記Rは、1から6個の炭素原子をもつ1価の炭化水素基であり、添加の際にエマルジョンの形態であるムース、クリーム、ローションまたはスプレであるリープオンヘアトリートメント組成物。

【請求項 2】

プロペラントをさらに含む請求項1に記載のヘアトリートメント組成物。

【請求項 3】

前記プロペラントが炭化水素ガスである請求項1または2に記載のヘアトリートメント組成物。

【請求項 4】

ヘアコンディショニング剤をさらに含む請求項1から3のいずれかに記載のヘアトリートメント組成物。

【請求項 5】

前記エマルジョンが、界面活性剤の存在の下で、水の連続相に分散する溶剤相を含む請

求項 1 から 4 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 6】

前記溶剤が 300 未満の沸点をもつ請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記溶剤が、線状ポリオルガノシロキサン、環状シロキサン又はその混合物から選択されるシリコンを含む請求項 5 または 6 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記溶剤相が 20 から 80 重量 % のシリコン感圧粘着剤を含む請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれかに記載の組成物と毛髪を接触させることを含むヘアスタイリング方法。

【請求項 10】

ベタツキ無しにヘアスタイリングできるヘアトリートメント組成物における 30 ~ 60 重量部の少なくとも 1 種のポリオルガノシロキサンが縮合された、40 ~ 70 重量部の少なくとも 1 種のシリコンコポリマー樹脂を含み、エマルジョンの形態であるシリコン P S A の使用であって、

前記シリコンコポリマー樹脂は、式  $R_3SiO_{1/2}$  のトリオルガノシロキシ単位と式  $SiO_{4/2}$  の 4 官能性シロキシ単位とを、存在する各  $SiO_{4/2}$  単位に対して  $R_{3/4}Si_{1/2}$  単位が 0.6 から 0.9 となるモル比において含み、

前記 R は、1 から 6 個の炭素原子をもつ 1 価の炭化水素基であることを特徴とする、使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リーブオン (leave on) ヘアトリートメント組成物と、ヘアトリートメントにおけるそれらの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

ヘアスタイリングの最も一般的な方法の 1 つは、高分子量ポリマーのような固定剤 (fixative agent) を毛髪に付けることである。このような固定剤を用いる際の問題は、それらが毛髪をベタベタして、ゴワゴワして、バリバリした感じにする傾向があることである。さらに、通常の固定剤は、それらを含む組成物を消費者が自分の毛髪に付ける、あるいはそれらを含む組成物で髪形を整える時に、消費者の手をベタベタした感じにする傾向もある。

【0003】

過去におけるこの問題への取り組みの 1 つの方法は、スタイリング剤の負の効果を打ち消すために、コンディショニング剤、例えばシリコンおよび陽イオン界面活性剤を組成物中に含めることであった。このようなコンディショニング剤は、例えば、毛髪のウェットおよびドライコーミング (combing) 性や毛髪の滑らかさを実際はかなり改善するが、それらは、ヘアスタイリングに負の効果 (例えば髪形を作り出し保持するのが難しい) を及ぼす傾向がある。さらに、製品を付けて髪形を整えている間の、消費者の手のベタベタした感じは、コンディショナーの使用によっては抑えられない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明により、不適切なゴワゴワした感じとベタベタした感じ無しに、大きなスタイリング効果 (例えば、コントロール、髪形の整え易さ、髪形が長持ちすること、および扱い易さ) が得られる。

【0005】

10

20

30

40

50

感圧粘着剤 (Pressure sensitive adhesive、PSA) は、米国特許第 5166276 号、EP408311、EP412707 および EP412704 に記載されるように、ヘアケア組成物に使用されている。しかし、これらの PSA は、水および水性アルコールヘアケア製品中で加水分解する傾向がある。

【0006】

本発明には、消費者の手をベタベタにすることなく髪形を整えることができるという追加の利点がある。

【0007】

さらなる利点は、本発明の組成物により髪形を整えられた毛髪は、湿気のある状態において、しっかりしている、あるいはそのスタイルを失わない、またはカールを保持することである。

10

【0008】

本発明はまた、水および水性アルコールヘアケア組成物中で特に安定である PSA に関する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

発明の要旨

したがって、本発明は、シリコーン感圧粘着剤を含み、前記シリコーン感圧粘着剤は 30 ~ 60 重量部の少なくとも 1 種のポリジオルガノシロキサンが縮合された、40 ~ 70 重量部の少なくとも 1 種のシリコーンコポリマー樹脂を含み、また前記シリコーンコポリマー樹脂は、式  $R_3SiO_{1/2}$  のトリオルガノシロキシ単位と式  $SiO_{4/2}$  の 4 官能性シロキシ単位とを、存在する各  $SiO_{4/2}$  単位に対して  $R_{3.5}Si_{1/2}$  単位が 0.6 から 0.9 となるモル比において含み、また、前記 R は、1 から 6 個の炭素原子をもつ 1 価の炭化水素基であり、エマルジョンの形態であるムース、クリーム、ローション、トニックまたはスプレである、リーブオンヘアトリートメント組成物を提供する。

20

【0010】

本発明は、毛髪および手の感じを悪くすることなく（特にベタベタした感じを無くして）髪形を整えるために、本明細書において定義されるシリコーン PSA をヘアトリートメント組成物に使用することを含む。

【0011】

前記組成物と毛髪を接触させることを含む、ヘアスタイリングの方法もまた記載される。

30

【0012】

発明の詳細な説明

特にそうではないと指摘されなければ、後に本明細書に挙げられる全ての wt % の値は、ヘアトリートメント組成物の全重量に対する重量パーセントである。

【0013】

「不溶」により、25、0.1 % の濃度で、その材料が水（蒸留水またはそれと同等の水）に溶けないことを意味する。

【0014】

シリコーン感圧粘着剤

本発明は、ヘアケア用途にシリコーン PSA を使用することに関する。

40

【0015】

「シリコーン感圧粘着剤」(SPSA) という用語は、ポリジオルガノシロキサン以外のシリコーン樹脂およびポリジオルガノシロキサンを含むか、ポリジオルガノシロキサン以外のシリコーン樹脂とポリジオルガノシロキサンを縮合することにより得られる生成物を含む感圧粘着剤を表す。これらの「感圧粘着剤」(PSA) 材料は、室温では常に粘着性があり、単に接触するだけで、あるいは、軽く圧力を加えることにより、表面に測定可能な粘着力を発揮することが可能である。一般に、それらは熱を必要としない。粘着剤と被着体との間には如何なる化学反応も起こらず、粘着剤の硬化は全く必要でなく、粘着過

50

程の間に如何なる溶剤を除く必要もない。

【 0 0 1 6 】

本発明においては、2つのタイプのシリコーン P S A がある。

【 0 0 1 7 】

i ) シリコーン感圧粘着剤の 1 つの種類は、( i ) シラノールで末端封鎖されたポリジオルガノシロキサン流体、例えばポリジメチルシロキサンポリマーと、( i i ) トリメチルシリルで末端封鎖されたポリシリケート樹脂（例えば、ケイ素に結合した水酸基を含み、本質的に、式  $R_3SiO_{1/2}$  のトリオルガノシロキシ単位および式  $SiO_{4/2}$  の 4 官能性シロキシ単位（コポリマーに存在する各 4 官能性シロキシ単位に対して、約 0.6 から 0.9 の割合でトリオルガノシロキシ単位がある）からなるベンゼン可溶樹脂状コポリマーからなるシリケート樹脂（それぞれの R は、1 から 6 個の炭素原子の炭化水素基からなる群から独立に選択される 1 価の有機基である））との混合物からなる。D e x t e r 他の特許第 2 7 3 6 7 2 1 号および、C u r r i e 他の特許第 2 8 1 4 6 0 1 号は、このような、あるいは類似のシリコーン感圧粘着剤を教示する。

10

【 0 0 1 8 】

i i ) シリコーン P S A の好ましい種類は、前記シリコーン流体と前記シリケートとの縮合により調製される。この好ましい縮合反応においては、シリケート樹脂およびシリコーン流体を触媒量のシラノール縮合触媒の存在下に一緒に混合し、次に、例えば還流状態の下で 1 から 2 0 時間加熱することにより、シリケート樹脂およびシリコーン流体を縮合させる。シラノール縮合触媒の例は、第 1 級、第 2 級および第 3 級アミン、これらのアミンのカルボン酸、ならびに第 4 級アンモニウム塩である。

20

【 0 0 2 0 】

好ましい前記シリコーン P S A は、( a ) 4 0 から 7 0 重量部の少なくとも 1 種のシリコーンコポリマー樹脂と、( b ) 3 0 から 6 0 重量部の少なくとも 1 種のポリジオルガノシロキサンとを含む。シリコーン感圧粘着剤組成物のシラノール含量は、( a )、( b )、または、( a ) および ( b ) の混合物の少なくとも一部を、ケイ素に結合した水酸基と反応する少なくとも 1 種の化学処理剤 ( c ) で化学処理して、組成物中のケイ素に結合した水酸基の含量を減らすことにより、減らされる。

【 0 0 2 1 】

好ましくは、組成物中のケイ素に結合した水酸基含量は、8 0 0 0 から 1 3 , 0 0 0 の間の範囲まで減らされる。

30

【 0 0 2 2 】

通常、シリコーン感圧粘着剤のシリコーンコポリマー樹脂は、ケイ素に結合した水酸基が典型的には約 1 から 4 重量パーセントの範囲である量においてケイ素に結合した水酸基を含み、また、式  $R_3SiO_{1/2}$  のトリオルガノシロキシ単位と式  $SiO_{4/2}$  の 4 官能性シロキシ単位とを、存在する各  $SiO_{4/2}$  単位に対して  $R_3Si_{1/2}$  単位が 0.6 から 0.9 となるモル比において含んでいる。2 種以上のこのようなコポリマーのブレンドを用いてもよい。ポリジオルガノシロキサン成分がコポリマー樹脂と共重合することを可能にするように、また / または、シリコーン感圧粘着剤組成物を化学的に処理するために添加される末端封鎖剤と反応し得るように、少なくともいくつかの、好ましくは少なくとも 0.5 % のケイ素に結合した水酸基が存在すべきである。それぞれの R は、独立に、1 から 6 個の炭素原子をもつ 1 価の炭化水素基、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ヘキシル、シクロヘキシル、ビニル、アリル、プロペニルおよびフェニルを表す。好ましくは、 $R_3SiO_{1/2}$  単位は、 $Me_3SiO_{1/2}$  単位および / または  $Me_2R_1SiO_{1/2}$  単位である (  $R_1$  はビニル (「 V i 」) またはフェニル (「 P h 」) 基である )。より好ましくは、樹脂コポリマー ( i ) に存在する  $R_3SiO_{1/2}$  単位の 1 0 モルパーセント以下が  $Me_2R_2SiO_{1/2}$  単位 (  $R_2$  はビニル基である ) であり、残りの単位が  $Me_3SiO_{1/2}$  単位である。最も好ましくは、 $R_3SiO_{1/2}$  単位は  $Me_3SiO_{1/2}$  単位である。

40

【 0 0 2 3 】

50

シリコーン  $PSA(i)$  の好ましい種類は、通常、末端が末端封鎖  $TRASiO_1/2$  単位となった  $ARSiO$  単位を含む 1 種または複数のポリオルガノシロキサンを含む（それぞれの  $R$  は上の段落において定義されたものである）。それぞれの  $A$  基は、1 から 6 個の炭素原子の  $R$  またはハロゲン化炭化水素基（例えば、クロロメチル、クロロプロピル、1 - クロロ - 2 - メチルプロピル、3, 3, 3 - トリフルオロプロピルおよび  $F_3C(CH_2)_5$  基）のような基から選択される。このように、ポリオルガノシロキサンは、 $Me_2SiO$  単位、 $PhMeSiO$  単位、 $MeViSiO$  単位、 $Ph_2SiO$  単位、メチルエチルシロキシ単位、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル単位、および、1 - クロロ、2 - メチルプロピル単位などを含み得る。好ましくは、 $ARSiO$  単位は、 $R_2SiORR'SiO$  単位、 $Ph_2SiO$  単位およびこれらの両方の組合せからなる群から選択される（ $R$  および  $R'$  は上の段落における  $R$  と同じであり、ポリオルガノシロキサン（ $i$ ）に存在する  $R'$  基の少なくとも 50 モルパーセントはメチル基であり、（ $i$ ）の各ポリオルガノシロキサンに存在する  $ARSiO$  単位の全モル数の 50 モルパーセント以下が  $Ph_2SiO$  単位である）。より好ましくは、各ポリオルガノシロキサン（ $i$ ）に存在する  $ARSiO$  単位の 10 モルパーセント以下が  $MeRSiO$  単位（ $R$  は上で定義された通りである）であり、各ポリオルガノシロキサンに存在する残りの  $ARSiO$  単位が  $Me_2SiO$  単位である。最も好ましくは、実質的に全ての  $ARSiO$  単位が  $Me_2SiO$  単位である。それぞれの  $T$  基は、 $R$ 、 $OH$ 、 $H$  または  $OR'$  基である（それぞれの  $R'$  は、1 から 4 個の炭素原子のアルキル基、例えば、メチル、エチル、 $n$  - プロピル、およびイソブチル基である）。 $H$ 、 $OH$  および  $OR'$  は、成分（ $iii$ ）の末端封鎖トリオルガノシリル単位との反応部位となり、また、ポリオルガノシロキサン（ $i$ ）の別のこのような基との、あるいは、樹脂コポリマー（ $i$ ）に存在するケイ素に結合した水酸基との縮合部位にもなる。 $T$  が  $OH$  であるポリオルガノシロキサンの使用は、ポリオルガノシロキサン（ $i$ ）が後で樹脂コポリマー（ $i$ ）と容易に共重合し得るので、最も好ましい。 $HCl$ （末端封鎖剤としてクロロシランが用いられると生成する）、またはアンモニア（末端封鎖剤としてオルガノシラザンが用いられると生成する）のような適当な触媒が使用される時、末端がトリオルガノシロキシ（例えば、 $(CH_3)_3SiO_1/2$  または  $CH_2CH(CH_3)_2SiO_1/2$  のような  $R_3SiO_1/2$ ）単位であるポリオルガノシロキサンが使用され得るが、この理由は、トリオルガノシロキシ単位のいくつかは、縮合反応が加熱して実施される場合には開裂され得るからである。この開裂により、ケイ素に結合した水酸基が現れ、次に、これは、コポリマー樹脂のケイ素に結合した水酸基と、末端封鎖トリオルガノシリル単位と、あるいは、 $H$ 、 $OH$  または  $OR'$  基または開裂反応により現れたケイ素結合水酸基を含む別のポリオルガノシロキサンと縮合し得る。様々な置換基を含むポリオルガノシロキサンの混合物を用いてもよい。

#### 【0024】

ポリオルガノシロキサン（ $i$ ）の各々は、25 で、好ましくは、100 センチポイズから 30,000,000 センチポイズの粘度をもつ（100 ミリパスカル・秒から 30,000 パスカル秒（ $Pa \cdot s$ ）、1 センチポイズは 1 ミリパスカル秒に等しい）。よく知られているように、粘度は、同じ末端封鎖単位をもつ様々な分子量の一連のポリオルガノシロキサンに対して、存在するジオルガノシロキサン単位の平均数に直接関係付けられる。粘度が 25 で約 100 から 100,000 センチポイズであるポリオルガノシロキサンは、流体から、いくらか粘性のあるポリマーまでの範囲に渡る。好ましくは、これらのポリオルガノシロキサンは、後にさらに記載されるように、得られる  $PSA$  の粘性および粘着性を向上させるために、末端封鎖剤（ $iii$ ）の存在下における縮合の前に、樹脂コポリマー（ $i$ ）と予め反応させられる。粘度が 100,000 を超えるポリオルガノシロキサンには、通常、予め反応させることなく、本発明の縮合/末端封鎖ステップ（ $II$ ）を実施することができる。粘度が 1,000,000 センチポイズを超えるポリオルガノシロキサンは、ガムと呼ばれることが多い粘性の非常に高い製品であり、その粘度は、しばしば、ウィリアムズ塑性値（Williams Plasticity value）により表される（25 で、約 10,000,000 センチポイズの粘

10

20

30

40

50

度のポリジメチルシロキサンガムは、約 50 ミル ( 1 . 27 mm ) 以上のウィリアムズ塑性値をもつ)。

【 0025 】

末端封鎖剤 ( i i i ) の例は、( Me<sub>3</sub>Si )<sub>2</sub>NH、( ViMe<sub>2</sub>Si )<sub>2</sub>NH、( MePhViSi )<sub>2</sub>NH、( CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Si )<sub>2</sub>NH、( Me<sub>3</sub>Si )<sub>2</sub>NMe、( ClCH<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Si )<sub>2</sub>NH、Me<sub>3</sub>SiOMe、Me<sub>3</sub>SiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、Ph<sub>3</sub>SiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、( C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> )<sub>3</sub>SiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、Me<sub>2</sub>PhSiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、( i - C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> )<sub>3</sub>SiOH、Me<sub>3</sub>Si ( OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub> )、MePhViSiOMe、Me<sub>3</sub>SiCl、Me<sub>2</sub>ViSiCl、MePhViSiCl、( H<sub>2</sub>CCHCH<sub>2</sub> ) Me<sub>2</sub>SiCl、( n - C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> )<sub>3</sub>SiCl、( F<sub>3</sub>CCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> )<sub>3</sub>SiCl、NCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>SiCl、( n - C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> )<sub>3</sub>SiCl、MePh<sub>2</sub>SiCl、Me<sub>3</sub>SiBr、( t - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ) Me<sub>2</sub>SiCl、CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>SiCl、( Me<sub>3</sub>Si )<sub>2</sub>O、( Me<sub>2</sub>PhSi )<sub>2</sub>O、BrCH<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>SiOSiMe<sub>3</sub>、( p - FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>Si )<sub>2</sub>O、( CH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Si )<sub>2</sub>O、[ ( H<sub>2</sub>CCCH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> ) Me<sub>2</sub>Si ]<sub>2</sub>O、[ ( CH<sub>3</sub>COOH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> ) Me<sub>2</sub>Si ]<sub>2</sub>O、[ ( C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> ) Me<sub>2</sub>Si ]<sub>2</sub>O、[ ( H<sub>2</sub>CCHCOOCH<sub>2</sub> ) Me<sub>2</sub>Si ]<sub>2</sub>O、( Me<sub>3</sub>Si )<sub>2</sub>S、( Me<sub>3</sub>Si )<sub>3</sub>N、Me<sub>3</sub>SiNHCONHSiMe<sub>3</sub>、F<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>SiNMeCOCH<sub>3</sub>、( Me<sub>3</sub>Si ) ( C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ) NCON ( C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> )<sub>2</sub>、( Me<sub>3</sub>Si ) PhNCONHPh、Me<sub>3</sub>SiNHMe、Me<sub>3</sub>SiN ( C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> )<sub>2</sub>、Ph<sub>3</sub>SiNH<sub>2</sub>、Me<sub>3</sub>SiNHOCCH<sub>3</sub>、Me<sub>3</sub>SiOOCCH<sub>3</sub>、[ ( CH<sub>3</sub>CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> ) Me<sub>2</sub>Si ]<sub>2</sub>O、Me<sub>3</sub>SiO ( CH<sub>2</sub> )<sub>4</sub>OSiMe<sub>3</sub>、Me<sub>3</sub>SiNHOCCH<sub>3</sub>、Me<sub>3</sub>SiCCH、HO ( CH<sub>2</sub> )<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>Si ]<sub>2</sub>O、( HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Si )<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>N ( CH<sub>2</sub> )<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiOCH<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>CH ( CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> ) CH<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>SiOCH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S ( CH<sub>2</sub> )<sub>6</sub>Me<sub>2</sub>SiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、HSCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH ( CH<sub>2</sub> )<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>SiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>SiOCH<sub>3</sub>である。好ましくは、末端封鎖剤は ( Me<sub>3</sub>Si )<sub>2</sub>NHである。

【 0026 】

記載された P S A は乳化されている。

【 0027 】

好ましいシリコーン P S A エマルジョンは、適切な溶剤中のシリコーン P S A を混合して分散した相とすることにより調製され得る。この分散相が 20 から 80 重量 % のシリコーン感圧粘着剤を含むと利点がある。好ましくは、少なくとも 1 種の溶剤は揮発性溶剤 ( 300 未満の沸点をもつ溶剤を意味する ) であり得る。溶剤の 1 種または複数は、好ましくはシリコーンである。場合によっては、P S A / 溶剤の混合物は、1 種または複数の界面活性剤を用いて、水中で乳化される。好ましい界面活性剤は、陰イオンまたは非イオン界面活性剤、特に、陰イオンと非イオン界面活性剤のブレンドである。シリコーン溶剤は、線状ポリジメチルシロキサン、例えば、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルトetraシロキサン、ドデカメチルペンタシロキサン、または粘度が 1 c S t のポリジメチルシロキサンであるか、あるいは、環状シロキサン、例えば、デカメチルシクロペンタシロキサンまたはオクタメチルシクロテトラシロキサンであるか、あるいは、1 種または複数の線状ポリジメチルシロキサンと 1 種または複数の環状シロキサンの混合物であり得る。他の溶剤には、酢酸エチルおよび炭化水素 ( 例えば、ヘプタン、ヘキサン、イソドデカン ) が含まれる。

【 0028 】

ヘアスタイリングポリマー

本発明の組成物は、0 . 001 重量 % から 10 重量 % のヘアスタイリングポリマーをさらに含み得る。本発明の組成物におけるヘアスタイリングポリマーのより好ましい量は、組成物の 0 . 1 重量 % から 5 重量 %、より一層好ましくは、0 . 5 重量 % から 3 重量 % で

ある。しかし、付加的なヘアスタイリングポリマーは存在しないか、あるいは、全組成物の 0.01 wt % 未満のレベルにおいて存在すると非常に好ましい。

#### 【0029】

ヘアスタイリングポリマーはよく知られている。適切なヘアスタイリングポリマーには、ポリマーを陽イオン性、陰イオン性、両性または非イオン性にする部分を含んでいる市販のポリマーが含まれる。適切なヘアスタイリングポリマーには、例えば、ブロックおよびグラフトコポリマーが含まれる。ポリマーは合成由来であっても天然由来であってもよい。

#### 【0030】

陰イオン性ヘアスタイリングポリマーの例は以下のものである：

酢酸ビニルとクロトン酸のコポリマー；

酢酸ビニル、クロトン酸およびアルファ - 分岐飽和脂肪族モノカルボン酸のビニルエステル（例えばネオデカン酸ビニル）のターポリマー；

メチルビニルエーテルと無水マレイン酸のコポリマー（モル比は約 1 : 1）（これらのコポリマーは、エタノールまたはブタノールのような、1 から 4 個の炭素原子を含む飽和アルコールで 50 % エステル化されている）；

陰イオン性の基を含む部分としてアクリル酸またはメタクリル酸と他のモノマーとのアクリルコポリマー（例えば、アクリル酸またはメタクリル酸と、1 から 22 個の炭素原子をもつ 1 種または複数の飽和アルコールとのエステル（例えば、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 t - ブチル、メタクリル酸 t - ブチル、メタクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 n - ヘキシル、アクリル酸 n - オクチル、メタクリル酸ラウリルおよびアクリル酸ベヘニル）、1 から 6 個の炭素原子をもつグリコールとのエステル（例えば、メタクリル酸ヒドロキシプロピルおよびアクリル酸ヒドロキシエチル）；スチレン；ビニルカプロラクタム；酢酸ビニル；アクリルアミド；アルキル基に 1 から 8 個の炭素原子をもつアルキルアクリルアミドおよびメタクリルアミド類（例えば、メタクリルアミド、t - ブチルアクリルアミドおよび n - ブチルアクリルアミド）；ならびに、他の共存し得る不飽和モノマー）。

#### 【0031】

付加的なヘアスタイリングポリマーには、グラフト化シリコーン（例えばポリジメチルシロキサン）も含まれる。

#### 【0032】

適切な陰イオン性ヘアスタイリングポリマーの具体例は、以下の通りである：

RE SYN（登録商標）28 - 2930、National Starch が市販（酢酸ビニル / クロトン酸 / ネオデカン酸ビニルのコポリマー）；

ULTRA HOLD（登録商標）8、BASF が市販（CTFA 呼称 アクリレート / アクリルアミドコポリマー）； GANTREZ（登録商標）シリーズ、ISP Corporation が市販（メチルビニルエーテルと無水マレイン酸とのエステル化されたコポリマー）；

Luviset PUR（登録商標）、BASF が市販。

#### 【0033】

他の適切な陰イオン性ヘアスタイリングポリマーには、カルボキシル化ポリウレタンが含まれる。カルボキシル化ポリウレタン樹脂は、ペンダント状カルボキシル基をもつ、水酸基末端線状コポリマーである。これらは、少なくとも 1 つの末端で、エトキシ化および / またはプロポキシ化されていてもよい。カルボキシル基はカルボン酸基であってもエステル基（エステル基のアルキル部分は 1 から 3 個の炭素原子を含む）であってもよい。カルボキシル化ポリウレタン樹脂は、PVP / ポリカルバミルポリグリコールエステルという CTFA 呼称をもつ、ポリビニルピロリドンとポリウレタンのコポリマーでもあり得る。適切なカルボキシル化ポリウレタン樹脂は、EP - A - 0619111 および米国特許第 5000955 号に開示されている。

#### 【0034】

他の適切な親水性ポリウレタンが、米国特許第 3 8 2 2 2 3 8 号、米国特許第 4 1 5 6 0 6 6 号、米国特許第 4 1 5 6 0 6 7 号、米国特許第 4 2 5 5 5 5 0 号、および米国特許第 4 7 4 3 6 7 3 号に開示されている。

【 0 0 3 5 】

メタクリル酸 t - ブチルアミノエチルのようなモノマーに由来する陽イオン基、ならびに、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み得る両性のヘアスタイリングポリマーもまた本発明において用いることができる。両性ヘアスタイリングポリマーの 1 つの具体例は、National Starch and Chemical Corporation により販売されている、Amphomer (登録商標) (オクチルアクリルアミド/アクリレート/メタクリル酸ブチルアミノエチルのコポリマー) である。

10

【 0 0 3 6 】

非イオン性ヘアスタイリングポリマーの例は、N - ビニルピロリドンのホモポリマー、ならびに、N - ビニルピロリドンと、酢酸ビニルのような共存し得る非イオン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む、様々な重量平均分子量の非イオン性ポリマーが、ISP Corporation から市販されている - このような材料の具体例は、平均分子量が約 6 3 0 , 0 0 0 である N - ビニルピロリドンのホモポリマー (PVP K - 9 0 の名称で販売されている) であり、また、平均分子量が約 1 , 0 0 0 , 0 0 0 である N - ビニルピロリドンのホモポリマー (PVP K - 1 2 0 の名称で販売されている) である。

20

【 0 0 3 7 】

他の適切な非イオン性ヘアスタイリングポリマーは、架橋シリコーン樹脂またはガムである。具体例には、EP - A - 0 2 4 0 3 5 0 に記載にされているもののような硬質シリコーンポリマー、および、WO 9 6 / 3 1 1 8 8 に記載されているもののような架橋シリコーンガムが含まれる。

【 0 0 3 8 】

陽イオン性ヘアスタイリングポリマーの例は、低級アルキルのアクリル酸アミノアルキルのようなアミノ官能性アクリル酸エステルモノマー、または、メタクリル酸ジメチルアミノエチルのようなメタクリル酸エステルモノマーと、N - ビニルピロリドン、ビニルカプロラクタム、メタクリル酸アルキル (例えば、メタクリル酸メチルおよびメタクリル酸エチル) およびアクリル酸アルキル (例えば、アクリル酸エチルおよびアクリル酸 n - ブチル) のような共存し得るポリマーとのコポリマーである。

30

【 0 0 3 9 】

適切な陽イオン性ポリマーの具体例は次の通りである：

N - ビニルピロリドンとメタクリル酸ジメチルアミノエチルとのコポリマー、ISP Corporation により、Copolymer 8 4 5、Copolymer 9 3 7 および Copolymer 9 5 8 として市販されている；

N - ビニルピロリドンとジメチルアミノプロピルアクリルアミドまたはメタクリルアミドとのコポリマー、ISP Corporation により、Styleze (登録商標) CC 1 0 として市販されている；

40

N - ビニルピロリジンとメタクリル酸ジメチルアミノエチルのコポリマー；

ビニルカプロラクタム、N - ビニルピロリドンおよびメタクリル酸ジメチルアミノエチルのコポリマー；

ポリクオタニウム - 4 (ジアリルジモニウムクロリドとヒドロキシエチルセルロースのコポリマー)；

ポリクオタニウム - 1 1 (硫酸ジエチルと、ビニルピロリドンおよびメタクリル酸ジメチルアミノエチルのコポリマーとの反応により生成)、ISP により、Gafquat (登録商標) 7 3 4、7 5 5 および 7 5 5 N として、また BASF により、Luviquat (登録商標) PQ 1 1 として市販されている；

ポリクオタニウム - 1 6 (メチルビニルイミダゾリウムクロリドとビニルピロリドンか

50



ら生成)、BASFにより、Luviquat(登録商標)FC 370、FC 550、FC 905およびHM-552として市販されている;

ポリクオタニウム-46(ビニルカプロラクタムおよびビニルピロリドンとメチルビニルイダゾリウムメトサルフェートとの反応により調製される)、BASFにより、Luviquat(登録商標)Holdとして市販されている。

#### 【0040】

適切な天然由来のポリマーの例には、セラック、アルギン酸塩、ゼラチン、ペクチン、セルロース誘導体およびキトサン、あるいは、これらの塩および誘導体が含まれる。市販されている例には、Kytamer(登録商標)(Amerchol)およびAmaze(登録商標)(National Starch)が含まれる。

10

#### 【0041】

本発明の組成物における付加的なヘアスタイリングポリマーとして使用するのにやはり適するのは、WO93/03703に記載されているイオン性コポリマー、WO93/23446に開示されているポリシロキサン-グラフトポリマー、WO95/00106またはWO95/32703に記載されているシリコン含有ポリカルボン酸コポリマー、WO95/01383、WO95/06078、WO95/06079およびWO95/01384に記載されている熱可塑性エラストマーコポリマー、WO95/04518またはWO95/05800に記載されているシリコングラフト粘着性ポリマー、WO96/21417に教示されているシリコンマクログラフトコポリマー、WO96/32918のシリコンマクロマー、WO98/48770またはWO98/48771またはWO98/48772またはWO98/48776の粘着性ポリマー、WO98/51261のグラフトポリマー、ならびに、WO98/51755に記載されているグラフトコポリマーである。

20

#### 【0042】

本発明の特定の実施形態において、スタイリングポリマーは、好ましくは、ポリエーテルを含む主鎖と、主鎖にぶら下った複数のポリ(ビニルエステル)基を含むコポリマーである。少なくともいくつかのエステル基は対応するアルコールに加水分解されており、好ましくは少なくとも50%、より好ましくは少なくとも75%、最も好ましくは少なくとも95%の基が対応するアルコールに加水分解されている。場合によっては、ポリ(ビニルエステル)鎖は、ポリマー鎖の内に、および/または、それに付いた、他の官能基(例えば、アミドおよび/またはケト基)を含んでいる。このコポリマーは、1種または複数のアルキレンオキシドの重合により得られるポリエーテルの主鎖をもつ。このポリエーテルは、1種のアルキレンオキシ基または2種以上のアルキレンオキシ基の混合体を含み得る。このポリエーテルは、例えば、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、他のアルキレンオキシド、ポリグリセロールおよびこれらの混合物に基づくものであり得る。場合によっては、この主鎖は、ポリエーテルに基づくもの以外の連結、例えばアミドまたはケト連結を含む。好ましくは、このコポリマーはポリエチレングリコール主鎖を含む。好ましくは、このコポリマーは、ポリビニアルコール基がポリエチレングリコールに結合しているポリエチレングリコールとポリビニアルコールのコポリマーである。すなわち、実質的に全てのポリ(ビニルエステル)基は、好ましくは、本発明の組成物において使用されるコポリマーでは加水分解されている。コポリマーは、該分野の技術者によく知られている方法により製造され得る。例えば、コポリマーは、グラフト重合により得ることができる。グラフト重合を含む方法において、ポリ(ビニルエステル)基は、好ましくは、ポリエーテル上にグラフトされ、次に、加水分解されて、エステル基の少なくともいくつかは、対応するアルコールに変換される。例えば、DE1077430(この内容は参照により本明細書に組み込まれる)は、ポリアルキレングリコールへのビニルエステルグラフトポリマーの調製方法を記載する。ビニルエステルの加水分解による、ポリアルキレングリコールへのポリビニアルコールグラフトコポリマーの調製は、DE1094457およびDE1081229(2つ共、やはり、参照を通じて本明細書に組み込まれる)に記載されている。ポリエーテルの重量平均分子量は、好ましくは、1から1

30

40

50

00kDaである。本発明の組成物において使用するのに好ましいコポリマーでは、ポリエーテルと、ポリ(ビニルエステル)およびポリビニルアルコール基の全体とのモル比は、約95:5から5:95、より好ましくは、約30:70から約50:50の範囲にある。通常、このようなコポリマーでは、ポリエーテルと、ポリ(ビニルエステル)およびポリビニルアルコール基の全体とのモル比は約40:60である。このコポリマーは、架橋されていても、架橋されていなくてもよく、このコポリマーが架橋されていると好ましい。適切な架橋剤は、2つ以上のポリエーテル、ポリ(ビニルエステル)および/またはポリ(ビニルアルコール)鎖を結合させることができる化合物であり、それには、例えば、ペンタエリトリートトリアリルエーテルが含まれる。

#### 【0043】

##### 界面活性剤

本発明の組成物は、PSAエマルジョンの調製に必要とされるもの以外の界面活性剤を含み得る。本発明の組成物において使用するのに適する界面活性剤は、製品形態に応じて、非イオン性、陽イオン性、陰イオン性、双性または、このような界面活性剤の混合物であり得る。

#### 【0044】

本発明のヘアスタイリング組成物は、好ましくは、非イオン界面活性剤を、全重量に対して、5重量%まで、好ましくは、0.01重量%から1重量%、最も好ましくは、0.02重量%から0.8重量%の量で含む。

#### 【0045】

適切な非イオン界面活性剤の例は、脂肪族( $C_8 \sim C_{18}$ )第1級または第2級の線状または分岐鎖アルコールまたはフェノールと、アルキレンオキシド(通常はエチレンオキシドであり、一般に、少なくとも15個、好ましくは少なくとも20個、最も好ましくは、30から50個のエチレンオキシド基をもつ)との縮合生成物である。他の適切な非イオン界面活性剤には、ソルビトールのエステル、ソルビタン無水物のエステル、プロピレングリコールのエステル、ポリエチレングリコールの脂肪酸エステル、ポリプロピレングリコールの脂肪酸エステル、エトキシ化エステルおよびポリオキシエチレン脂肪エーテルリン酸エステルが含まれる。

#### 【0046】

特に有用であるのは、一般式 $R(EO)_xH$ の非イオン界面活性剤であり、式中、Rは、12~18個の炭素原子の平均炭素鎖長をもつ直鎖または分岐鎖アルキル基を表し、xは30から50の範囲である。具体例には、ステアレス-40、ステアレス-50、セテアレス-30、セテアレス-40、セテアレス-50、およびこれらの混合物が含まれる。これらの材料の適切な市販例には、Unicol SA-40(Universal Preserv-A-Chem)、Empilan KM50(Albright and Wilson)、NONION PS-250(Nippon Oils & Fats)、Volpo CS50(Croda Inc)およびIncropol CS-50(Croda Inc)が含まれる。

#### 【0047】

##### 水

本発明の組成物は、他の成分の担体(carrier)または溶剤である水以外に、エマルジョンの形態で使用される場合にはPSAの担体として、(好ましくは、蒸留された、または脱イオンされた)水もまた含み得る。存在する場合には、水は、通常、30重量%から98重量%、好ましくは、50重量%から95重量%の範囲の量で存在するであろう。

#### 【0048】

##### 溶剤/担体

本発明の組成物は、PSAおよび他の成分の担体または溶剤として、溶剤もまた含み得る。存在する場合には、溶剤は、通常、30重量%から98重量%、好ましくは、50重量%から95重量%の範囲の量で存在するであろう。溶剤の例は、炭化水素、エステル、

10

20

30

40

50

アルコールなどである。

【0049】

ヘアコンディショニング剤

本発明の組成物には、炭化水素、エステル、シリコーン流体、および陽イオン性材料のようなヘアコンディショニング剤が含まれていてもよい。ヘアコンディショニング剤は、通常、0.001重量%から10重量%、好ましくは、0.1重量%から3重量%の量で本発明の組成物中に存在し得る。ヘアコンディショニング剤は、1種の化合物であっても、同じ種類または異なる一般類からの2種以上の化合物の混合物であってもよい。

【0050】

ヘアコンディショニング剤は、それらがヘアスタイリングポリマーを含んでいるかどうかに関わらず、本発明の組成物のいずれにも含まれ得る。本発明の一実施形態において、本発明の組成物（例えば、エアロゾルムース配合物）は、ヘアコンディショニング剤を含み、実質的にヘアスタイリングポリマーを含まない。

【0051】

適切な炭化水素は、直鎖または分岐鎖であり、約10から約16個、好ましくは、約12から16個の炭素原子を含み得る。適切な炭化水素の例は、デカン、ドデカン、テトラデカン、トリデカン、およびこれらの混合物である。

【0052】

適切な油状または脂肪材料は、炭化水素オイル、脂肪エステルおよびこれらの混合物から選択される。直鎖炭化水素オイルは、好ましくは、約12から約30個の炭素原子を含んでいるであろう。やはり適切であるのは、アルケニルモノマー（例えば、 $C_2 \sim C_6$  アルケニルモノマー）のポリマー炭化水素である。

【0053】

適切な炭化水素オイルの具体例には、パラフィンオイル、鉱油、飽和および不飽和ドデカン、飽和および不飽和トリデカン、飽和および不飽和テトラデカン、飽和および不飽和ペンタデカン、飽和および不飽和ヘキサデカン、ならびにこれらの混合物が含まれる。これらの化合物の、また、より長鎖の炭化水素の分岐鎖異性体もまた使用することができる。

【0054】

適切な脂肪エステルは、少なくとも10個の炭素原子をもつことにより特徴付けられ、それらには、脂肪酸またはアルコールに由来する炭化水素鎖をもつエステルが含まれる。モノカルボン酸エステルには、式  $R'COOR$  の、アルコールおよび/または酸のエステルが含まれ、式中、 $R'$  および  $R$  は、独立に、アルキルまたはアルケニル基を表し、 $R'$  と  $R$  の炭素原子の総数は、少なくとも10個、好ましくは少なくとも20個である。カルボン酸のジ - およびトリアルキルおよびアルケニルエステルもまた使用することができる。

【0055】

特に好ましい脂肪エステルは、モノ - 、ジ - およびトリグリセリド、より詳細には、グリセロールと  $C_2 \sim C_{22}$  カルボン酸のような長鎖カルボン酸とのモノ - 、ジ - 、およびトリエステルである。好ましい材料には、ココアバター、パームステアリン、サンフラワーオイル、大豆油およびココナッツオイルが含まれる。

【0056】

特に好ましいのはミリスチン酸イソプロピルである。

【0057】

油状/脂肪材料は、適切には、0.05から10、好ましくは、0.2から5、より好ましくは、約0.5から3wt%のレベルで存在する。

【0058】

本発明において有用な適切なシリコーンコンディショニング剤の例には、環状または線状のポリジメチルシロキサン、フェニルおよびアルキルフェニルシリコーン、ならびに、シリコーンコポリオールを含めることができる。本発明において有用な陽イオン性コンデ

10

20

30

40

50

ィショニング剤には、第4級アンモニウム塩または脂肪アミンの塩、例えば、セチルアンモニウムクロリドを含めることができる。

【0059】

場合によっては、本発明による組成物は、ヘアコンディショニング剤として、0.1重量%から10重量%の揮発性シリコーンを含んでいてもよい。揮発性シリコーンは当技術分野においてよく知られており、また市販されており、それらには、例えば、線状および環状の化合物が含まれる。揮発性シリコーンオイルは、好ましくは、約3から約9個のケイ素原子を含む、線状または環状のポリジメチルシロキサンである。

【0060】

場合によっては、本発明の組成物は、架橋シリコーンポリマーを含んでいてもよい。

10

【0061】

架橋シリコーンポリマーは、好ましくは、非硬質の乳化重合されたものであり、本発明の組成物中に、組成物の全重量に対して10重量%まで、より好ましくは、0.2重量%から6重量%、最も好ましくは、0.5から5重量%の量で存在し得る。

【0062】

本発明において使用して好ましいシリコーンポリマーは、ポリジオルガノシロキサン、好ましくは、適切な組合せの $R_3SiO_{0.5}$ 単位と $R_2SiO$ 単位から誘導されたものであり、ここで、各Rは独立に、アルキル、アルケニル（例えばビニル）、アルカリール、アラルキル、またはアリール（例えばフェニル）基を表す。最も好ましくは、Rはメチルである。

20

【0063】

本発明での好ましいシリコーンポリマーは、架橋ポリジメチルシロキサン（これはジメチコンというCTFA呼称をもつ）、および、水酸基のような末端基をもつ架橋ポリジメチルシロキサン（これはジメチコノールというCTFA呼称をもつ）である。良好な結果は、架橋ジメチコノールにより得られている。

【0064】

シリコーンポリマーの架橋は、通常、必要とされる量の3官能性および4官能性シランモノマー単位、例えば、次の式のもの：

$RSi(OH)_3$ （Rはアルキル、アルケニル（例えばビニル）、アルカリール、アラルキル、またはアリール（例えばフェニル）基を表し、好ましくはメチルである）；

30

を含めることにより、乳化重合の間に同時に導入される。

【0065】

シリコーンポリマーの架橋度を、シリコーンポリマーにおける分岐モノマー単位のパーセンテージとして評価することができ、それは、0.05%から10%、好ましくは、0.15%から7%、例えば0.2%から2%の範囲にある。架橋を増やすと、スタイリング性は改善されるが、同時にいくらかコンディショニング性が低下するので、様々な場合において特性が消費者の好みに最も合うように勘案されたレベルが選択されなければならない。全体として良好な性能は0.3%架橋のジメチコノールにより得られている。

【0066】

適切である架橋された乳化重合シリコーンポリマーは市販されており、該分野の技術者によく知られている通常の技術を用いて容易に製造され得る。

40

【0067】

架橋シリコーンポリマーは、EP 818190に記載されており、この特許の内容は参照により本明細書に組み込まれる。

【0068】

場合によっては、本発明の組成物は、1種だけで、あるいは混合物として用いられる、陽イオン界面活性剤を含んでいてもよい。

【0069】

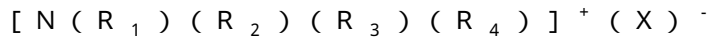
本発明の組成物において有用である陽イオン界面活性剤は、アミノまたは第4級アンモニウムの親水性部分を含み、これらは、本発明の水性組成物中に溶けている時には正に荷

50

電している。

【0070】

適切な陽イオン界面活性剤は、次の式に対応するものである：



式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、および $R_4$ は、(a) 1から22個の炭素原子の脂肪族基、(b) 22個までの炭素原子をもつ、芳香族、アルコキシ、ポリオキシアルキレン、アルキルアミド、ヒドロキシアルキル、アリールまたはアルキルアリール基、から独立に選択され；Xは、ハロゲン（例えば、塩素イオン、臭素イオン）、酢酸イオン、クエン酸イオン、乳酸イオン、グリコール酸イオン、リン酸イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、およびアルキル硫酸基イオンから選択されるもののような、塩を生成する陰イオンである。

10

【0071】

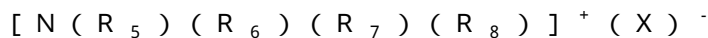
脂肪族基は、炭素および水素原子以外に、エーテル結合、ならびに、アミノ基のような他の基を含んでいてもよい。長鎖脂肪族基（例えば、約12個あるいはそれ以上の炭素原子のもの）は、飽和であることも不飽和であることもある。

【0072】

本発明のコンディショナー組成物にとって最も好ましい陽イオン界面活性剤は、アルキル鎖の長さが $C_8$ から $C_{14}$ であるモノアルキル第4級アンモニウム化合物である。

【0073】

このような材料の適切な例は次の式に対応する：



式中、 $R_5$ は、8から14個の炭素原子をもつ炭化水素鎖、あるいは、8から14個の炭素原子をもち、置換基としてまたは鎖における連結として存在する、エーテル、エステル、アミドまたはアミノ部分を含む官能化炭化水素鎖であり、 $R_6$ 、 $R_7$ および $R_8$ は、(a) 1から約4個の炭素原子の炭化水素基、あるいは、(b) 1から約4個の炭素原子をもち、置換基または鎖における連結として存在する、1個または複数の芳香族、エーテル、エステル、アミドまたはアミノ部分を含む官能化炭化水素鎖、から独立に選択され、また、Xは、ハロゲン（例えば、塩素イオン、臭素イオン）、酢酸イオン、クエン酸イオン、乳酸イオン、グリコール酸イオン、リン酸イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、およびアルキル硫酸基イオンから選択されるもののような、塩を生成する陰イオンである。

20

【0074】

適切には、官能化炭化水素鎖(b)は、アルコキシ（好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルコキシ）、ポリオキシアルキレン（好ましくは $C_1 \sim C_3$ ポリオキシアルキレン）、アルキルアミド、ヒドロキシアルキル、アルキルエステル、およびこれらの組合せから選択される、1種または複数の親水性部分を含み得る。

30

【0075】

好ましくは、炭化水素鎖 $R_1$ は、12から14個の炭素原子、最も好ましくは、12個の炭素原子をもつ。それらは、望ましい炭化水素鎖長をもつ相当量の脂肪酸を含む原料オイルに由来するものであり得る。例えば、パーム核油またはココナッツオイルからの脂肪酸を、 $C_8$ から $C_{12}$ の炭化水素鎖の原料として用いることができる。

【0076】

本発明のシャンプー組成物において使用される上の一般式の典型的なモノアルキル第4級アンモニウム化合物には、以下が含まれる。

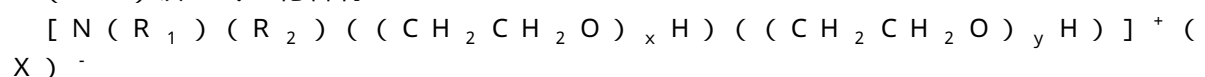
40

【0077】

(i) ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド(Akzoから、Arquad C35として市販されている)；ココジメチルベンジルアンモニウムクロリド(Akzoから、Arquad DMCB-80として市販されている)。

【0078】

(ii) 次の式の化合物：



50

式中、 $x + y$  は、2 から 20 の整数であり；

$R_1$  は、8 から 14 個、好ましくは、12 から 14 個、最も好ましくは 12 個の炭素原子をもつ炭化水素鎖、あるいは、8 から 14 個、好ましくは、12 から 14 個、最も好ましくは 12 個の炭素原子をもち、置換基または鎖における連結として存在する、エーテル、エステル、アミドまたはアミノ部分を含む官能化炭化水素鎖であり；

$R_2$  は、 $C_1 \sim C_3$  アルキル基またはベンジル基、好ましくはメチルであり；また、 $X$  は、ハロゲン（例えば、塩素イオン、臭素イオン）、酢酸イオン、クエン酸イオン、乳酸イオン、グリコール酸イオン、リン酸イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、メト硫酸イオン、およびアルキル硫酸基イオンから選択されるもののような、塩を生成する陰イオンである。

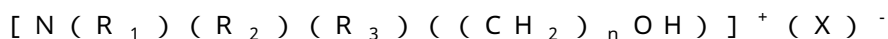
10

#### 【0079】

適切な例は、PEG -  $n$  ラウリルアンモニウムクロリド（ $n$  は PEG の鎖長である）、例えば、PEG - 2 ココニウムクロリド（Akzo Nobel から、Ethoquad C12 として市販されている）；PEG - 2 ココベンジルアンモニウムクロリド（Akzo Nobel から、Ethoquad CB/12 として市販されている）；PEG - 5 ココニウムメトサルフェート（Rewo から、Rewoquat CPEM として市販されている）；PEG - 15 ココニウムクロリド（Akzo から、Ethoquad C/25 として市販されている）；である。

#### 【0080】

(iii) 次の式の化合物：



式中、 $n$  は、1 から 4 の整数、好ましくは 2 であり；

$R_1$  は、8 から 14 個、好ましくは、12 から 14 個、最も好ましくは 12 個の炭素原子をもつ炭化水素鎖であり；

$R_2$  および  $R_3$  は、 $C_1 \sim C_3$  アルキル基から独立に選択され、好ましくはメチル基であり；

$X^-$  は、ハロゲン（例えば、塩素イオン、臭素イオン）、酢酸イオン、クエン酸イオン、乳酸イオン、グリコール酸イオン、リン酸イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、およびアルキル硫酸基イオンから選択されるもののような、塩を生成する陰イオンである。

20

#### 【0081】

適切な例は、ラウリルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムクロリド（Clariant から、Prapagen HY として市販されている）である。

30

#### 【0082】

前記陽イオン界面活性剤の混合物もまた適切であり得る。

#### 【0083】

適切な陽イオン界面活性剤の例には以下が含まれる：

第 4 級アンモニウムクロリド、例えばアルキルトリメチルアンモニウムクロリド（アルキル基は約 8 から 22 個の炭素原子をもち、例は、オクチルトリメチルアンモニウムクロリド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド、セチルトリメチルアンモニウムクロリド）、オクチルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、デシルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、ステアリルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、ジドデシルジメチルアンモニウムクロリド、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロリド、タロー（tallow）トリメチルアンモニウムクロリド、ココトリメチルアンモニウムクロリド、および、これらの対応する塩、例えば、ブロミド塩、ヒドロキシド塩。セチルピリジニウムクロリドまたはそれらの塩、例えば、クロリド塩、

40

クオタニウム - 5

クオタニウム - 31

クオタニウム - 18

およびこれらの混合物。

50

## 【0084】

本発明のコンディショナーにおいて、陽イオン界面活性剤のレベルは、全組成物の、好ましくは、0.01から10、より好ましくは、0.05から5、最も好ましくは、0.1から2wt%である。

## 【0085】

場合により添加されるコンディショニング材料

脂肪アルコール材料

本発明のコンディショナー組成物は、好ましくは、脂肪アルコール材料を追加で含む。コンディショニング組成物において脂肪アルコール材料と陽イオン界面活性剤とを併せて使用すると、こうすることにより陽イオン界面活性剤がその中に分散しているラメラ層が生成されるので、特に利点があると考えられている。

10

## 【0086】

「脂肪アルコール材料」により、脂肪アルコール、アルコキシル化脂肪アルコール、またはこれらの混合物を意味する。

## 【0087】

代表的な脂肪アルコールは、8から22個、より好ましくは、16から20個の炭素原子を含む。適切な脂肪の例

## 【0088】

製品形態

本発明の組成物は、例えば、ムース、ジェル、ローション、クリーム、スプレおよびトニックを含めて、様々な形態を取り得るヘアスタイリング組成物に配合される。

20

## 【0089】

好ましい製品は、スプレおよび/またはエアロゾルおよび/またはムースである。

## 【0090】

本発明の組成物は、好ましくは、泡立ち組成物である。泡立ち組成物は、適当な容器、例えば加圧エアロゾル容器から必要量を出す際に泡を生成することができる組成物である。より好ましいのは、エアロゾルヘアムースの形態である。

## 【0091】

本発明のエアロゾル形態組成物には、容器からその他の材料を噴出させる働きをし、ムース組成物におけるムースの特徴を形作るエアロゾルプロペラントが含まれるであろう。本発明のスタイリング組成物に含まれるエアロゾルプロペラントは、エアロゾル容器で通常使用されている液化ガスであってよい。適切なプロペラントの例には、ジメチルエーテルおよび、炭化水素プロペラント、例えばプロパン、n-ブタンおよびイソ-ブタンが含まれる。プロペラントを、単体で、あるいは混合して使用してもよい。水不溶性プロペラント、特に炭化水素が、それらは激しく振ることによりエマルジョンの液滴を形成し適切なムースの泡密度を作り出すという理由で、好ましい。

30

## 【0092】

使用されるプロペラントの量は、エアロゾルの技術においてよく知られている通常の要因により決定される。ムースでは、プロペラントのレベルは、一般に、組成物の全重量に対して、35重量%まで、好ましくは、2重量%から30重量%、最も好ましくは、3重量%から15重量%である。ジメチルエーテルのようなプロペラントが、蒸気圧抑制剤(suppressant)(例えば、トリクロロエタンまたはジクロロメタン)を含む場合には、重量パーセントの計算では、抑制剤は、プロペラントの一部に含められる。エアロゾルスプレでは、プロペラントのレベルは、通常、より大きく、好ましくは、全組成物の30から98重量%、より好ましくは、50から95重量%である。

40

## 【0093】

好ましいプロペラントは、プロパン、n-ブタン、イソブタン、ジメチルエーテルおよびこれらの混合物から選択される。好ましくは、プロペラントはジメチルエーテルと、プロパン、n-ブタンおよびイソブタンの少なくとも1つとを含む。

## 【0094】

50

本発明によるエアロゾルヘアスタイリングムース組成物の調製方法は、通常のエアロゾル充填手順に従う。組成物の成分（プロペラントを含まない）が、適切な加圧可能な容器に詰め込まれ、その容器はシールされ、次に、通常の技術によりプロペラントが充填される。

【0095】

本発明の組成物は、ヘアスタイリングクリームまたはジェルのような非泡立ち製品の形態もまた取り得る。このようなクリームまたはジェルは構造化剤（*structurant*）または増粘剤を、通常、0.1重量%から10重量%、好ましくは、0.5重量%から3重量%のレベルで含むであろう。

【0096】

適切な構造化剤または増粘剤の例は、カルボキシビニルポリマーのようなポリマー増粘剤である。カルボキシビニルポリマーは、オレフィン性不飽和カルボン酸モノマーと、全モノマーの約0.01重量%から約10重量%の多価アルコールのポリエーテルとのインターポリマーである。カルボキシビニルポリマーは、揮発性液体有機炭化水素に実質的に不溶であり、空気に曝しても寸法安定性がある。適切には、カルボキシビニルポリマーの分子量は、少なくとも750,000、好ましくは少なくとも1,250,000、最も好ましくは少なくとも3,000,000である。好ましいカルボキシビニルポリマーは、米国特許第2798053号に記載されている、アリルスクロースまたはアリルペンタエリトリールで架橋されたアクリル酸コポリマーである。これらのポリマーは、B. F. Goodrich Companyにより、例えば、CARBOPOL 934、940、941および980として供給されている。構造化剤または増粘剤として使用され得る他の材料には、組成物にジェル状の粘度を付与することができるもの、例えば、セルロースエーテル（例えば、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースおよびカルボキシメチルセルロース）、グアガム、アルギン酸ナトリウム、アラビアゴム、ザンサンガム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシプロピルグアガム、デンプンおよびデンプン誘導体のような、水溶性またはコロイド状に水に溶けるポリマー、ならびに、他の増粘剤、粘度調節剤、ゲル化剤などが含まれる。ベントナイトまたはラポナイトクレーのような無機増粘剤を用いることも可能である。

【0097】

本発明のヘアスタイリング組成物は、組成物を審美的により受け入れられるようにするのに適する、あるいは、製品の使用（容器からの取り出しを含めて）を助ける、様々な、本質的ではないが、場合によっては含まれる成分を含み得る。このような場合によっては含まれる通常の成分は、当業者によく知られており、例えば、ベンジルアルコール、メチルパラベン、プロピルパラベンおよびイミダゾリジニル尿素のような保存剤、セテアリルアルコール、セチルアルコールおよびステアリルアルコールのような脂肪アルコール、クエン酸、コハク酸、水酸化ナトリウムおよびトリエタノールアミンのようなpH調整剤、FD&CまたはD&C染料のような着色剤、香油、エチレンジアミン四酢酸のようなキレート剤、ならびに、グリセリンとプロピレングリコールのようなポリマー可塑化剤である。

【実施例】

【0098】

これから、本発明は、以下の非限定的実施例によりさらに例示される。

【0099】

本発明の実施例は数字により表され、比較例は文字により表される。

【0100】

以下のP S Aエマルジョンを用いた。

【0101】

10

20

30

40



【表 1】

PSAエマルジョンは以下の通りである：

| 製品コード               | DC (登録商標) 5-7300<br>18393-45 | DC (登録商標) 5-7200<br>17724-65-A | DC (登録商標) 5-7200<br>17724-65-B | DC (登録商標) 5-7200<br>17724-65-C |
|---------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 分散相 (溶剤+PSA) %      | 60                           | 60                             | 60                             | 60                             |
| PSA : 溶剤の比          | 40:60                        | 60:40                          | 60:40                          | 60:40                          |
| 溶剤                  | イソデカン                        | 1 cst PDMS                     | 1 cst PDMS                     | 1 cst PDMS                     |
| 樹脂 : ポリマーの比         | 65:35                        | 65:35                          | 65:35                          | 55:45                          |
| 粒径 D50 (Microtrack) | 4.312μm                      | 10μm                           | 4μm                            | 14μm                           |
| 乳化剤                 | 陰イオン性                        | 陰イオン性                          | 陰イオン性                          | 陰イオン性                          |

【表 2】

## 実施例 1 エアロゾルムース

| 成分                        | 商品名                                  | 原材料供給元                     | 原材料 wt%  |
|---------------------------|--------------------------------------|----------------------------|----------|
| PSAエマルジョン                 | DC <sup>®</sup> 5-7200<br>17724-65-A | DOW CORNING                | 2.8      |
| セテアリルアルコール                | LAUREX CS                            | ALBRIGHT &<br>WILSON       | 0.64     |
| ヘキシルトリメチル<br>アンモニウムクロリド   | GENAMIN KDMP                         | CLARIANT                   | 0.32     |
| ミリスチン酸イソプロピル              | ISOPROPYL<br>MYRISTATE               | UNIQEMA                    | 2        |
| ホリオキシエチレン(10)<br>ラウリルエーテル | EMALEX 710                           | NIHON EMULSION<br>CO., LTD | 1        |
| プロパン/ブタンガス                | CAP 40                               | CALOR GAS                  | 8        |
| 水                         | 脱イオン水                                | 地元の供給元                     | 100になるまで |

【0103】

【表 3】

## 実施例 2 エアロゾルムース

| 成分                         | 商品名                                  | 原材料供給元                     | 原材料 wt%  |
|----------------------------|--------------------------------------|----------------------------|----------|
| PSAエマルジョン                  | DC <sup>®</sup> 5-7200<br>17724-65-B | DOW CORNING                | 2.8      |
| 架橋メチルシリロキサン<br>エマルジョン      | DOW CORNING 2-<br>1787 HVF<br>エマルジョン | DOW CORNING                | 2.8      |
| メチルシリロキサンエマルジョン<br>(1MMcs) | DOW CORNING 2-<br>1784 HVF<br>エマルジョン | DOW CORNING                | 2        |
| ホリオキシエチレン(10)<br>ラウリルエーテル  | EMALEX 710                           | NIHON EMULSION<br>CO., LTD | 1        |
| ジメチルエーテル                   | DYMEL A                              | DUPONT                     | 2        |
| プロパン/ブタンガス                 | CAP 40                               | CALOR GAS                  | 6        |
| 水                          | 脱イオン水                                | 地元の供給元                     | 100になるまで |

## 【 0 1 0 5 】

触った感じ

試験

18人の訓練された回答者が、全く同じ試作品配合品とコントロールの両方を、それぞれ3日間各自の家において使用し、毛髪のベタツキおよび手のベタツキを含めて、いくつかの特性について、満点を100としてこれらの製品を採点した。

## 【 0 1 0 6 】

【表 5】

| 成分   | 商品名                    | 原材料供給元                     | 4        |     | A        |
|--|------------------------|----------------------------|----------|-----|----------|
|  |                        |                            | 活性成分     | wt% | 活性成分 wt% |
| DC (登録商標) 5-7200<br>17724-65-B                             | -                      | DOW CORNING                | 1.7      |     |          |
| 3-メチル-1-ヒンメル-1H-イミダゾリウムクロリド<br>と1-ヒンメル-2-ピリドンとの混合物 (50:50) | Luviquat*<br>FC550     | BASF PLC                   |          |     | 2        |
| セテアリル7エコー  | LAUREX CS              | ALBRIGHT &<br>WILSON       | 0.6      |     | 0.6      |
| パルミチン酸トリメチルアセテート   | GENAMIN KDMF           | CLARIANT                   | 0.3      |     | 0.3      |
| ミリスチン酸イソプロピル   | ISOPROPYL<br>MYRISTATE | UNIQEMA                    | 2        |     | 2        |
| ポリオキシエチレン(10)ラウリルエーテル                                      | EMALEX 710             | NIHON EMULSION<br>CO., LTD | 1        |     | 1        |
| ブドウ糖/ブドウ糖のカス   | CAP 40                 | CALOR GAS                  | 8        |     | 8        |
| 水  | 脱イオン水                  | 地元の供給元                     | 100になるまで |     | 100になるまで |

## 【0107】

## 試験手順の詳細

回答者は、典型的には、かれらの毛髪に5 gの製品を付ける。かれらは、典型的には、かれらの毛髪を夜毎に洗い、かれらの毛髪にムースを付け、次の朝、かれらは普通の日常的なスタイリングを行う。回答者は、各製品を3日連続で使用し、3日目に、提供された

10

20

30

40

50

採点シートを用いて、それを採点した。全てのムースが予定された順に評価されると、試験は終了する。

【0108】

結果

【0109】

【表6】

|          | 規格化した平均点* (%) |    |
|----------|---------------|----|
|          | 4             | A  |
| 手のベタツキ   | -9            | 16 |
| 毛髪のベタツキ  | 3             | 9  |
| ボリュームの低下 | 8             | 6  |

10

【0110】

実施例4のボリュームコントロールは比較例Aと同様であるが、実施例4で、毛髪のベタベタした感じが少なく感じられ、手のベタツキはずっと少なく感じられる。

【0111】

スタイリング性

20

2種のPSAエマルジョンのスタイリング性を、通常のスタイリングポリマーであるLuviquat\*FC550と比較した。

【0112】

「使われたことのない(virgin)」スペイン人の毛髪から作られた5個の2g/25cmのヘアピース1組を、16wt%のSLES・2EOで洗浄した。1mlの溶液を毛髪の長さに沿って付け、30秒間激しくしごいた。次に、ヘアピースを温水で30秒間すすぎ洗いした。さらに1mlの界面活性剤溶液を付け、毛髪を再び30秒間激しくしごき、その後、温水で1分間すすぎ洗いした。

【0113】

次に、タオルで乾かした毛髪を、以下に示される実施例を用いて処理した。

30

【0114】

【表 7】

|   |                       |                         | 活性成分 %   |          |          |
|---|-----------------------|-------------------------|----------|----------|----------|
|   |                       |                         | B        | 5        | 6        |
| 3-メチル-1-ヒニル-1H-イミダゾリウムクロリドと1-ヒニル-2ピロリドンとのコポリマー(50:50) | Luviquat* FC550       | BASF PLC                | 1.2      |          |          |
| PSAエマルジョン   | DC® 5-7200 17724-65-A | DOW CORNING             |          | 1.2      |          |
| PSAエマルジョン   | DC® 5-7300 18393-45   | CALOR GAS               |          |          | 1.2      |
| ポリオキシエチレン(10)ラウリルエーテル                                 | EMALEX 710            | NIHON EMULSION CO., LTD | 1        | 1        | 1        |
| プロパン/ブタンのガス   | CAP40                 | CAP 40                  | 8        | 8        | 8        |
| 水   |                       | 地元の供給元                  | 100になるまで | 100になるまで | 100になるまで |

## 【0115】

1 g のムースを、一様に分布していることを確認しながら、5 個の 2 g / 25 cm の各組に付けた。各ヘアピースをペッグボード (peg board) に巻きつけた。次に、ペッグボードを乾燥キャビネット (65 / 10 % RH) に 3 時間入れた。カールした毛髪を取り外す前に、ペッグボードを雰囲気条件に 30 分間放置した。次に、カールした毛髪をパネルに引っ掛け、加湿チャンバ (30 / 90 % RH) に入れた。巻き毛の写真を 5 分毎に取り、カールした毛髪の全長の記録を残した。

## 【0116】

生成したカラーデジタル画像をグレースケール形式にした。次に、グレースケール画像をバイナリ形式 (すなわち、黒と白の画素だけからなる) に変換した。各ヘアピースの無次元 2D 投影面積を、ヘアピースの広がり (すなわち、カールの喪失) の度合いの目安として用いた。投影面積を黒い画素の数から計算した。その投影面積と、実施例 6 で処理された 1 組のヘアピースについて計算された平均ヘアピース投影面積との比を取ることで、このデータを規格化した。

## 【0117】

【表 8】

|                              | B           | 5           | 6 | 水          |
|------------------------------|-------------|-------------|---|------------|
| 規格化された投影面積 (30°C/90%RHで1時間後) | 1.34 ± 0.13 | 1.27 ± 0.13 | 1 | 2.2 ± 0.13 |

## 【0118】

感圧粘着剤により、カールは、スタイリングポリマーと同様に、あるいは、より良好に

保持されている。

【0119】

感圧粘着剤エマルジョンのスタイリング性を、スタイリング配合物において使用される、通常のコンディショニングシリコンおよび架橋シリコンに比べて試験した。

【0120】

【表9】

|                          |   |                               | 活性成分 %           |                  |                  |
|--------------------------|---|-------------------------------|------------------|------------------|------------------|
|                          |   |                               | 7                | C                | D                |
| PSAエマルジョン                | DC® 5-7200<br>17724-65-A                | DOW<br>CORNING                | 1.2              |                  |                  |
| メチルシリコンエマルジョン<br>(1MMcs) | DOW<br>CORNING 2-<br>1784 HVF<br>エマルジョン | DOW<br>CORNING                |                  | 1.2              |                  |
| 架橋シリコンメチルシリコン            | DOW<br>CORNING 2-<br>1787 HVF<br>エマルジョン | DOW<br>CORNING                |                  |                  | 1.2              |
| ポリエチレン(10)ラウリルエーテル       | EMALEX 710                              | NIHON<br>EMULSION<br>CO., LTD | 1                | 1                | 1                |
| プロパン/ブタンのガス              | CAP40                                   | CAP 40                        | 8                | 8                | 8                |
| 水                        |   | 地元の供給元                        | 100<br>になる<br>まで | 100<br>になる<br>まで | 100<br>になる<br>まで |

【0121】

「使われたことのない(virgin)」スペイン人の毛髪から作られた5個の2g/25cmのヘアピース3組を洗浄し、前記の配合7、CおよびDで処理した。次に、ヘアピースを垂直に吊るし、20/50%RHで乾燥させた。乾燥後のヘアピースを写真に取り、得られた画像を前記のようにして解析して、規格化された平均投影面積を得て、それをヘアピースの膨張度合いの目安として用いた。実施例7を基準として用いた。

【0122】

【表10】

|            | 7 | C         | D         |
|------------|---|-----------|-----------|
| 規格化された投影面積 | 1 | 1.8 ± 0.1 | 3.6 ± 0.4 |

【0123】

感圧粘着剤では、ヘアボリュームは、コンディショニングおよびスタイリングシリコンよりずっと小さくなる。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 イワノワ, カーチャ  
イギリス国、マージーサイド・シー・エイチ・６３・３・ジエイ・ダブリュ、ウイアラル、ペビン  
トン、クオリー・ロード・イースト、ユニリーバー・アール・アンド・デイ・ポート・サンライト
- (72)発明者 プラトリイ, スチュワート・キース  
イギリス国、マージーサイド・シー・エイチ・６３・３・ジエイ・ダブリュ、ウイアラル、ペビン  
トン、クオリー・ロード・イースト、ユニリーバー・アール・アンド・デイ・ポート・サンライト

審査官 八次 大二朗

- (56)参考文献 特開平０３－１２８３１１（ＪＰ，Ａ）  
特開平１１－２２２５５４（ＪＰ，Ａ）  
特開平０４－２３４３０９（ＪＰ，Ａ）  
特開平０６－２３４６２２（ＪＰ，Ａ）  
特開平０３－０８１３１１（ＪＰ，Ａ）  
特表平１０－５１１０９９（ＪＰ，Ａ）  
特表平０９－５０１９３４（ＪＰ，Ａ）  
特表平０８－５１１２７２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

A61K 8/89  
A61K 8/31  
A61Q 5/12  
CA/REGISTRY(STN)