

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2017年5月18日(18.05.2017)



(10) 国際公開番号  
WO 2017/082070 A1

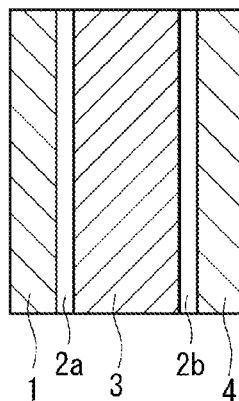
- (51) 国際特許分類:  
*B65D 83/68* (2006.01)    *A61K 8/86* (2006.01)  
*A61K 8/22* (2006.01)    *A61Q 5/08* (2006.01)  
*A61K 8/36* (2006.01)    *A61Q 5/10* (2006.01)  
*A61K 8/39* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/081904
- (22) 国際出願日: 2016年10月27日(27.10.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2015-220390 2015年11月10日(10.11.2015) JP
- (71) 出願人: 東洋製罐株式会社 (TOYO SEIKAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418640 東京都品川区東五反田2丁目18番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山口 裕司 (YAMAGUCHI, Yuuji); 〒2300001 神奈川県横浜市鶴見区矢向1-1-70 東洋製罐株式会社テクニカル本部内 Kanagawa (JP). 谷 清廣 (TANI, Kiyohiro); 〒2300001
- (74) 代理人: 小野 尚純, 外 (ONO, Hisazumi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋三丁目5番2号 西新橋第一法規ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) Title: AEROSOL CONTAINER HAVING DOUBLE STRUCTURE

(54) 発明の名称: 二重構造エアゾール容器

[図1]



(57) Abstract: The present invention relates to an aerosol container having a double structure for two-package type hair cosmetic compositions, which comprises an outer container and an inner bag contained within the outer container. This aerosol container having a double structure is free from corrosion of the inner surface of the outer container even in cases where the aerosol container having a double structure is filled with a second agent, which is mainly composed of hydrogen peroxide and contains an organic acid and/or an organic acid compound, and stored at high temperatures, by having the inner bag composed of inner and outer layers that are formed from a polyolefin resin and an intermediate layer that is formed from a cyclic olefin copolymer or an amorphous polyester resin.

(57) 要約: 本発明は、外装容器及び該外装容器に収納される内袋を有する二剤式毛髪化粧料用の二重構造エアゾール容器に関するものであり、前記内袋がポリオレフィン系樹脂から成る内外層及び環状オレフィン系共重合体又は非晶性ポリエステル樹脂から成る中間層から成ることにより、過酸化水素を主要成分とし有機酸又は有機酸化合物の少なくとも1種を含有する第二剤を充填し、高温で保存した場合にも外装容器内面に腐食を生じることがない、二重構造エアゾール容器に関する。



WO 2017/082070 A1

ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

### 発明の名称：二重構造エアゾール容器

#### 技術分野

[0001] 本発明は、二剤式毛髪化粧品用二重構造エアゾール容器に関するものであり、より詳細には、二剤式毛髪化粧品に含有される特定の成分に起因する有機酸に対して優れたバリア性を有する内袋を備え、外装容器内面の腐食が有効に防止された二剤式毛髪化粧品用二重構造エアゾール容器に関する。

#### 背景技術

[0002] 二剤式染毛剤や二剤式毛髪脱色剤などの二剤式毛髪化粧品は、アルカリ性成分を含有する第一剤及び過酸化水素を含有する第二剤から成り、第一剤の成分は保存中に酸素と接触すると化学的に変質して染毛機能が低下するという性質を有する。

一方、第二剤は過酸化水素を主要成分とする酸化性の酸性成分からなり、この第二剤を収納する内袋においては、酸化剤である過酸化水素の分解に由来して発生した酸素による内部膨張圧への抵抗性が要求されると共に、内容物中の過酸化水素が内袋を透過することによる有効成分の消失及び外装容器が金属製容器の場合、内袋を透過した成分による外装容器内面の腐食を防止する必要もある。

[0003] このような特徴を有する二剤式毛髪化粧品用の包装容器として、第一剤及び第二剤のそれぞれを収納した内袋を外装容器に収納して成る二重構造のエアゾール容器が従来より提案されている。例えば下記特許文献1には、第一剤を充填した内袋及び第二剤を充填した内袋をそれぞれ外装容器に収納して成る二重構造エアゾール容器を2つ連結し、第一剤及び第二剤を同時に放出可能な2連式エアゾール容器が記載されている。この特許文献1においては、外装容器に収納される内筒として、直鎖状低密度ポリエチレンに高分子系の酸化防止剤を混合した合成樹脂で構成された内筒が提案されている。

#### 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2005-15017号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記特許文献1に記載されている直鎖状低密度ポリエチレンから成る内袋に、二剤式毛髪化粧料の第二剤を充填し、これを金属製の外装容器に収納して成る二重構造エアゾール容器においては、第二剤が特定の成分を含有する場合、経時と共に外装容器内面に腐食が生じるという問題があることを見出した。

従って本発明の目的は、二剤式毛髪化粧料における過酸化水素と共に特定の成分を含有する第二剤が充填され、高温条件下で保存されても外装容器内面に腐食を生じることがない、二重構造エアゾール容器を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明によれば、外装容器及び該外装容器に収納される内袋を有する二剤式毛髪化粧料用の二重構造エアゾール容器において、前記内袋がポリオレフィン系樹脂から成る内外層及び環状オレフィン系共重合体又は非晶性ポリエステル樹脂から成る中間層から成り、前記二剤式毛髪化粧料の第二剤が過酸化水素を主要成分とし、有機酸又は有機酸化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする二重構造エアゾール容器が提供される。

本発明の二重構造エアゾール容器においては、

1. 前記非晶性ポリエステル樹脂が、非晶性のグリコール変性ポリエチレンテレフタレートであること、
2. 前記第二剤が、ポリオキシエチレンアルキルエーテルを含有すること、
3. 前記有機酸及び前記有機酸化合物における有機酸が、酢酸、ギ酸、シュウ酸の少なくとも1つであること、
4. 前記内袋の厚みが、300～700 $\mu\text{m}$ であること、

5. 前記外装容器が、アルミニウム製シームレス缶から成ること、
  6. 前記第二剤が充填された内袋と前記外装容器との間隙における45℃6か月経過後シュウ酸濃度が0.5ppm以下であること、
- が好適である。

### 発明の効果

[0007] 本発明においては、少なくとも第二剤を収納するための内袋として、中間層が環状オレフィン系共重合体又は非晶性ポリエステル樹脂から成り、内外層がポリオレフィン系樹脂から成ることにより、45℃という高温条件下で6か月間保管した場合にも、かかる有機酸の透過が有効に阻止され、外装容器内面の腐食の発生を有効に抑制することが可能になる。

このことは後述する実施例の結果からも明らかである。

すなわち、酢酸、ギ酸、シュウ酸から成る有機酸水溶液を充填密封した状態で45℃で6か月間保管した場合には、直鎖状低密度ポリエチレンの単層構成の内袋（比較例1及び2）では、酢酸が多量に透過しているのに対して、中間層として環状オレフィン系共重合体又は非晶性ポリエステル樹脂を用い、内外層として直鎖状低密度ポリエチレンを使用した内袋（実施例1及び2）では、直鎖状低密度ポリエチレン単層から成る内袋に比して、酢酸の透過量が顕著に減少していることがわかる。

また過酸化水素及びポリオキシエチレンアルキルエーテルを含有する第二剤を充填密封して、アルミニウム製外装容器に収納して成る二重構造エアゾール容器を45℃で6か月間保管した場合には、本発明の二重構造エアゾール容器においては、内袋を透過するシュウ酸濃度が0.5ppm以下（実施例1：0.3ppm、実施例2：0.2ppm）であり、シュウ酸透過量が1.6ppmである比較例1及び2の内袋に比して、シュウ酸の透過量が顕著に減少しており、腐食が発生していないことがわかる。

### 図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の二重構造エアゾール容器の内袋の層構成の一例を示す図である。

。

[図2]本発明の二重構造エアゾール構造容器の一例を示す図である。

[図3]図2に示した二重構造エアゾール容器を接続して成る2連式二重構造エアゾール容器を説明するための図である。

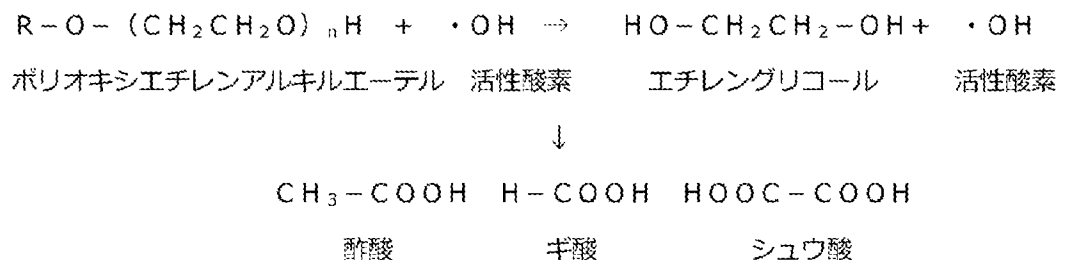
### 発明を実施するための形態

[0009] 前述したとおり、本発明者らは、二重構造エアゾール容器の外装容器の腐食について鋭意研究した結果、腐食の原因は、第二剤中に含まれる酢酸、ギ酸、シュウ酸等の有機酸が原因であることを突き止め、内袋の中間層として、環状オレフィン系共重合体或いは非晶性ポリエステル樹脂を用いることにより、かかる有機酸の透過を防止できることを見出した。

すなわち、上記腐食の原因物質と考えられるシュウ酸等の有機酸は、調製時から含有されている第二剤中の有機酸だけでなく、第二剤にポリオキシエチレンアルキルエーテル系界面活性剤が配合されている場合には、以下の反応のように、ポリオキシエチレンアルキルエーテルが過酸化水素の活性酸素によりエチレングリコールを中間体として生成し、最終的にポリオキシエチレンアルキルエーテル及びエチレングリコールからも、酢酸、ギ酸、シュウ酸が生成される結果、第二剤中には調製時よりも多量の酢酸、ギ酸、シュウ酸から成る有機酸が存在していると考えられる。

本発明における有機酸は、第二剤の調製当初から含有されている有機酸及び経時により生成する有機酸の両方を意味する。

[0010] [化1]



[0011] このように第二剤から生成される酢酸、ギ酸、シュウ酸等の有機酸による外装容器の腐食のメカニズムは以下のように推察される。

すなわち、第二剤から生成された酢酸、ギ酸及びシュウ酸は、直鎖状低密

度ポリエチレン単層から成る内袋を透過して外装容器内面及び内袋外面により形成される間隙に到達し、外装容器の内表面の塗膜に付着する。同様に内袋から透過した過酸化水素が外装容器内表面の塗膜を透過して塗膜密着性を低下させることから、有機酸の塗膜の透過を助長し、有機酸が外装容器の金属に到達して有機酸による腐食が発生すると考えられる。

尚、後述する実施例の結果からも明らかなように、シュウ酸は酢酸及びギ酸に比して透過量は少ないが、シュウ酸のみが、外装容器を構成するアルミニウムとキレートを作って、腐食部位にシュウ酸四水和物として残留する。

[0012] (内袋)

本発明においては、内袋を構成する中間層として、環状オレフィン系共重合体又は非晶性ポリエステル樹脂を使用することが重要な特徴であり、内外層としてはポリオレフィン系樹脂を用いる。

[0013] [中間層]

本発明の中間層に使用し得る環状オレフィン系共重合体は、オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体(COC)が挙げられる。

オレフィンとしては、エチレンが好適であるが、他にプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル1-ペンテン、1-デセン等の炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンが単独あるいはエチレンとの組み合わせで使用される。

一方、環状オレフィンとしては、基本的には、エチレン系不飽和結合とビシクロ環とを有する脂肪族炭化水素化合物(例えばシクロヘキセン)が代表的であるが、シクロヘキセン環の内部に橋絡基(例えばメチレン基やエチレン基など)を有しているビシクロ環や、ビシクロ環にさらに脂肪族環が結合した多環構造を有している脂肪族炭化水素も好適であり、特に、ビシクロ〔2、2、1〕ヘプト-2-エン骨格を有する炭化水素化合物であることが好適である。

[0014] また本発明の中間層に使用し得る非晶性ポリエステル樹脂としては、例えばエチレンテレフタレート単位に少量のコポリエステル単位が導入されてい

るものが好適に使用される。

このようなコポリエステル形成用の共重合成分としては、イソフタル酸、 $p$ - $\beta$ -オキシエトキシ安息香酸、ナフタレン2,6-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸またはこれらのアルキルエステル誘導体などのジカルボン酸成分；プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキシレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどのグリコール成分を挙げることができる。

本発明においては特に、非晶性のグリコール変性ポリエステルの好適である。このグリコール変性ポリエステルは、グリコール成分中の10~50モル%が変性用のグリコールであり、特にシクロヘキサジメタノール（CHDM）を全グリコール成分当たり10~50モル%含有する非晶性のポリエチレンテレフタレート（PETG）を好適に用いることができる。

#### [0015] [内外層]

内外層を構成するポリオレフィン系樹脂としては、低密度ポリエチレン（LDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、直鎖状超低密度ポリエチレン（LVLDPE）、アイソタクティックまたはシンジオタクティックポリプロピレン（PP）、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテン-1、エチレン-ブテン-1共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン-1共重合体等を例示することができるが、特に耐ストレスクラック性の点で、直鎖状低密度ポリエチレンを好適に使用することができる。

この直鎖状低密度ポリエチレンとしては、メルトフローレート（ASTM D1238、190℃）が0.1~3g/10分、密度が0.91~0.94g/cm<sup>3</sup>の範囲にあるものを好適に使用することができる。



## [0016] [接着層]

上記環状オレフィン系共重合体及び非晶性ポリエステル樹脂と、内外層を構成するポリオレフィン系樹脂とは接着性に乏しいことから、接着層を設けることが望ましい。

接着層を構成する接着樹脂としては、中間層が環状オレフィン系共重合体からなる場合には、これに限定されないが、(i) ポリエチレンの酸変性物、又は(ii) エチレンと樹脂当たり4乃至20モル%、特に10乃至20モル%の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて得られるエチレン $\alpha$ -オレフィン共重合体の酸変性物を主たる成分とし、接着剤樹脂トータルとして密度が $0.880\text{ g/cm}^3$ より大きく $0.940\text{ g/cm}^3$ より小さいもの、特に $0.910\text{ g/cm}^3$ 以上のものであることが、経時後の環状オレフィンと接着剤樹脂との剥離強度を高くすることができるため好ましい。

[0017] ポリエチレンとしては、メルトフローレート (ASTM D1238、 $190^\circ\text{C}$ ) が $0.4\sim 30\text{ g}/10\text{分}$ 、特に $1\sim 20\text{ g}/10\text{分}$ の範囲にあるものを用いることが望ましい。

$\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数4~8の $\alpha$ -オレフィン、例えばブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1等が好適に使用される。共重合体の具体的なものとして、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-ペンテン-1共重合体、エチレン-ヘキセン-1共重合体、エチレン-オクテン-1共重合体、エチレン-4-メチルペンテン-1共重合体等が挙げられ、これらは単独でも或いは2種以上のブレンド物でも使用される。

全体としての $\alpha$ -オレフィンの共重合比率及び密度が上記範囲内に入るという条件下では、直鎖状低密度ポリエチレンに通常の線状の中一、高一密度ポリエチレンをブレンドして使用できる。

[0018] 上記ポリエチレン又はエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の酸変性物としては、ポリエチレン又はエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体に不飽和カルボン酸乃至その無水物をグラフトしたグラフト共重合体を使用することが特に

好ましい。

不飽和カルボン酸乃至その無水物としては、アクリル酸、メタクリル酸のようなモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸のような多価カルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物のような多価カルボン酸無水物、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノイソブチルのような多価カルボン酸のモノエステルがある。これらの中では無水マレイン酸が好ましい。

不飽和カルボン酸乃至その無水物のグラフト量は、樹脂当たり0.1~5重量%、特に0.1~2重量%の範囲にあるのがよい。上記範囲を上回ると、接着強度が低下する傾向がある。

接着剤樹脂は、メルトフローレート (ASTM D1238、190℃) が0.4~30g/10分、特に1~20g/10分の範囲にあることが望ましい。

[0019] また中間層として非晶性ポリエステル樹脂を用いる場合には、接着樹脂としては、ポリエステル系樹脂とポリオレフィン系樹脂の両者に接着性のある公知の樹脂を使用できる。例えば、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合樹脂及びそれらの酸変性樹脂や、ポリオレフィン系樹脂の酸変性樹脂、グリシジル基含有樹脂等が1種単独で、又は2種以上のブレンド樹脂が使用できる。

尚、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合形態は、ランダム、ブロック、グラフト等、どのような形態であってもよい。また、酸変性は、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸；又はこれらの無水物によるグラフト変性が一般的である。

[0020] また、低密度ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂に粘着剤をブレンドしたものをを用いて接着樹脂とすることもできる。このような粘着付与剤としては、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂、石油樹脂などを例示することができ、これらは、1種単独で或いは2種以上が透明接着樹脂層3bにブレンドされていてよい。

[0021] [層構成]

本発明の二重構造エアゾール容器の内袋は、ポリオレフィン系樹脂から成る内外層、及び上記環状オレフィン系共重合体又は非晶性ポリエステル樹脂から成る中間層を有する限り、その層構成は特に限定されず、必ずしも必要ではないが、スクラップ樹脂等のリグラインド樹脂を含有するリグラインド樹脂含有中間層や、耐衝撃性に優れたナイロン等から成る層等の従来公知の層を更に設けることを除外するものではない。

好適には、図1に示すように、直鎖状低密度ポリエチレン内層1／接着層2 a／環状オレフィン系共重合体又は非晶性ポリエステル樹脂中間層3／接着層2 b／直鎖状低密度ポリエチレン外層4から成る層構成を好適に使用できる。

本発明において、各層の厚みは特に限定されないが、内外層の厚みが60～350 $\mu\text{m}$ 、中間層として環状オレフィン系共重合体から成る層を採用する場合は、10～70 $\mu\text{m}$ 、中間層として非晶性ポリエステル樹脂から成る層を採用する場合は、10～70 $\mu\text{m}$ の範囲にあることが望ましく、この範囲内において、内袋の胴部の肉厚（全厚み）が300～700 $\mu\text{m}$ の範囲にあることが望ましい。

[0022] 本発明の二重構造エアゾール容器に用いられる内袋は、上記積層構造を有するパリソンを用いてそれ自体公知の溶融成形法で成形することが好適である。例えば、多層構造のパリソンを溶融押出し、これを割金型内に供給し、その内部に流体を吹き込んで膨張させる、所謂ダイレクトブロー成形で製造することができる。多層押出成形体の製造には、それ自体公知の共押出成形法を用いることができ、例えば樹脂の種類に応じた数の押出機を用い、多層多重ダイを用いて押出成形を行うことにより成形することができる。

また上記積層構造を有する積層シートを常法により成形し、この積層シートを重ね合わせてヒートシールすることによりパウチ形状に成形してもよい。

[0023] (二重構造エアゾール容器)

本発明において、上述した内袋は、従来より二剤式毛髪化粧品に使用され

ていた公知の二重構造エアゾール容器に用いることができる。

このような二重構造エアゾール容器としては、金属缶等の外装容器に二剤式毛髪化粧料の第一剤及び第二剤がそれぞれ充填された内袋を2つ収納し、吐出機構が設置された蓋をカシメて成り、窒素ガス等の不活性ガスから成る噴射剤により2剤を同時に吐出させる二重構造エアゾール容器の他、第一剤を充填した内袋及び第二剤を充填した内袋をそれぞれ一つ収納した二重構造エアゾール容器を2つ接続して成る2連式二重構造エアゾール容器等の形態をとることができるが、本発明においては、特に2連式二重構造エアゾール容器とすることが好適である。

[0024] 図2及び図3は、2連式二重構造エアゾール容器を説明するための図であり、図2は、第一剤又は第二剤をそれぞれ充填して成る二重構造エアゾール容器を示す図であり、図3は、図2に示した二重構造エアゾール容器を2つ接続して成る2連式二重構造エアゾール容器を示す図である。

図2に示すように、全体を10で示す二重構造エアゾール容器は、内袋11を金属缶等の外装容器12に収納して成る二重構造を有しており、内袋11の開口部にバルブ13を装着した後、内袋11を外装容器12に挿入し、ついで内袋11と外装容器12の間隙内に、窒素ガス等の不活性ガスから成る噴射剤を充填し、内袋11及び外装容器12の開口部とバルブ13をカシメた構造を有している。

また図3に示すように、2連式二重構造エアゾール容器20は、図2に示した二重構造エアゾール容器10a、10bを2つ接続し、この二重構造エアゾール容器10a、10bのバルブ13a、13bと連通し、内袋11a、11b内の充填物を同時に吐出させる吐出口15を備えた外蓋16によって一体化されている。

この2連式二重構造エアゾール容器においては、第一剤及び第二剤がそれぞれ別の外装容器に収納されていることから、内容物の充填等の取扱が容易であり、しかも二剤が一定の比率で同時に吐出して混合されることから、消費者はワンタッチで容易に使用することが可能である。

[0025] 本発明の内袋は有機酸及び過酸化水素に対するバリア性に優れていることから、前述したように、特にポリオキシエチレンアルキルエーテルを含有する第二剤に好適に使用できるが、もちろんアルカリ成分を含有する第一剤を充填することも可能である。

また前述した2連式二重構造エアゾール容器においては、第一剤及び第二剤が充填された内袋をそれぞれ別の金属製外装容器に収納することから、第一剤を充填する内袋は、ポリオレフィン系樹脂の単層のものを用いることができる。これにより、経済性を向上することも可能である。

[0026] 二重構造エアゾール容器の外装容器としては、従来より二重構造エアゾール容器に使用されていたアルミニウム等の軽金属板又は各種表面処理鋼板から成る金属製容器を使用することができるが、本発明においては特に有機酸により腐食が顕著なアルミニウム等の軽金属板から成る外層容器を用いた場合でも腐食の発生を抑制できることから、アルミニウム製容器を好適に使用することができる。

また金属製容器は、絞りしごき缶等のシームレス缶であることが好適であるが、これに限定されず、溶接缶等従来公知の金属製容器を使用することができる。

外装容器の内面には、従来公知のエポキシフェノール系塗料、ポリエステル塗料等から成る塗膜やポリエステル樹脂被覆が施されていることが好適である。

[0027] 本発明の二重構造エアゾール容器は、アルカリ性成分を主要成分とする第一剤及び過酸化水素を主要成分とする第二剤から成る、従来公知の二剤式毛髪化粧料を制限なく収納することができ、このような二剤式毛髪化粧料としては、これに限定されないが、二剤式染毛剤や二剤式毛髪脱色剤を例示することができる。

二剤式毛髪化粧料の成分は、アルカリ性成分を含有する第一剤としては、アンモニア及びフェニレンジアミン類やアミノフェノール類などの酸化染料中間体、並びに4-ニトロ-*o*-フェニレンジアミンや1,4-ジアミノア

ントラキノンなどの直接染料が配合されている。

一方、酸化性の酸性成分からなる第二剤は、酸化剤の過酸化水素及びクエン酸やEDTAなどの金属封鎖剤やpH調整剤等が配合されている従来公知の第二剤を収納できる。このような従来公知の第二剤は、酢酸、ギ酸、シュウ酸の少なくとも1つを含有する場合がある。また、本発明においては特に、シュウ酸等の有機酸の生成材料となるポリオキシエチレンアルキルエーテルを含有する場合にも優れた耐食性を有することから、ポリオキシエチレンアルキルエーテルを含有する第二剤を好適に収納することができる。

## 実施例

### [0028] (実施例1及び2)

押し出し成形によって作製した多層パリソンを金型内で熔融ブロー成形し、最内層側より順に、直鎖状低密度ポリエチレン層/接着層/中間層/接着層/直鎖状低密度ポリエチレン層、の層構成の多層ボトルを製作した。この多層ボトルのノズル部を切断し、容量が45mlであるエアゾール容器用の内袋とした。

この内袋について、後述する方法により有機酸及び第二剤の透過量を測定した結果および第二剤を用いた腐食性試験結果を表1に示す。

[0029] 尚、実施例1及び2で作製された内袋の層構成及び材料の詳細を下記に示す。

実施例1 層構成：3種5層

(内側) LLDPE-1/AD-1/COC/AD-1/LLDPE-1

(外側)

(内側) 250/10/40/10/250 (単位：μm) (外側)

実施例2 層構成：3種5層

(内側) LLDPE-1/AD-2/PETG/AD-2/LLDPE-1

(外側)

(内側) 245/10/50/10/245 (単位：μm) (外側)

直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE-1)：NUC社製 NUCG-

7 6 4 5

環状オレフィン系共重合体 (COC) : 三井化学社製 アペル A P L 6 5  
0 9 T

接着剤樹脂 (AD-1) : プライムポリマー社製 エボリュース P 0 5 1  
1

CHDM変性ポリエチレンテレフタレート (PETG) : イーストマンケ  
ミカル社製 イースター G N 0 0 1

接着剤樹脂 (AD-2) : 三菱化学社製 モディック F 5 7 3

[0030] (比較例 1 及び 2)

直鎖状低密度ポリエチレンを押し出し成形することにより得られたパリソ  
ンを金型内で溶融ブロー成形して単層ボトルを製作した。この単層ボトルの  
ノズル部を切断し、内容量が 4 5 m l、内袋の胴部における厚みが 5 6 0 μ  
mであるエアゾール容器用の内袋を作製した。

この内袋について、後述する方法により有機酸及び第二剤の透過量を測定  
した結果および第二剤を用いた腐食性試験結果を表 1 に示す。

尚、比較例 1 及び 2 で作製された内袋の材料を下記に示す。

比較例 1 直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE-1) : NUC社製 N  
UCG-7 6 4 5

比較例 2 直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE-2) : NUC社製 G  
S-6 5 0

[0031] (有機酸透過試験)

実施例 1 及び 2、比較例 1 及び 2 で作製した各内袋に酢酸、ギ酸各 5 0 0  
ppm、シュウ酸 1 0 0 ppmを含む有機酸水溶液 1 0 g を入れヒートシー  
ルし、外面を洗浄した後、自然乾燥させ、内袋サンプルをそれぞれ 2 個作製  
した。

ガラス瓶に上記内袋サンプル 2 個と超純水 6 0 m l を入れキャッピングし  
4 5 °C 環境下に 6 ヶ月間保管した後、ガラス瓶中の水をイオンクロマトグラ  
フィーで有機酸量を測定した。尚、イオンクロマトグラフィーの測定条件は

以下の通りである。

[0032] 測定条件

イオンクロマトグラフィー装置：日本ダイオネクス社製 ICS-2100

分離カラム：IonPac AS11-HC

溶離液：水酸化カリウム

溶離液流量：1.1 ml/min

検出器：電気伝導度検出器

試料導入量：25  $\mu$ l

分析時間：35分

[0033] (シュウ酸透過試験)

上記有機酸透過試験ではシュウ酸の透過量が検出限界以下であったため、別途透過試験を行った。

実施例1及び2、比較例1及び2で作製した各内袋の開口部に吐出用バルブを装填後、容量70mlのアルミD1缶に挿入し、内袋とアルミD1缶の間隙にN<sub>2</sub>ガスを0.3MPaの圧力で充填、口部をカシメ密封し、バルブより過酸化水素及びポリオキシエチレン(POE)アルキルエーテルを含有する第二剤40gを内袋に充填し、第二剤充填エアゾール容器とした。

この第二剤充填エアゾール容器を45℃環境下に6ヵ月間保管した後、アルミD1缶の側面に穴を開け、その穴から第二剤内容量の25質量%の超純水を添加して、内袋外面およびアルミD1缶内面を振とう洗浄し、イオンクロマトグラフィーで洗浄水中のシュウ酸濃度を測定した。尚、イオンクロマトグラフィーの測定は有機酸透過試験と同様の条件で行った。

[0034] (腐食性試験)

上記第二剤充填エアゾール容器を45℃環境下に6ヵ月間保管したアルミD1缶を開缶して実体顕微鏡を用いてアルミD1缶内面の腐食による金属面の腐食点数を計測した。

[0035]



[表1]

	有機酸透過試験			シュウ酸透過試験	腐食性試験
	各有機酸透過量(ppm)			第二剤からのシュウ酸 透過量(ppm)	発生点数(個)
	酢酸	ギ酸	シュウ酸		
実施例1	0.1	0.2	N.D	0.3	0
実施例2	0.9	1.9	N.D	0.2	0
比較例1	4.2	1.8	N.D	1.6	3
比較例2	3.7	2.2	N.D	1.6	5

### 産業上の利用可能性

[0036] 本発明の二重構造エアゾール容器は、二剤式毛髪化粧料の第二剤としてポリオキシエチレンアルキルエーテルを含有する場合に顕著であった外装容器内面の腐食が有効に防止されていることから、過酸化水素と共にポリオキシエチレンアルキルエーテルを含有する第二剤を有する二剤式毛髪化粧料に好適に使用することができる。

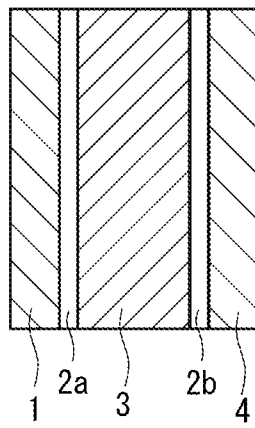
### 符号の説明

[0037] 1 ポリオレフィン系樹脂内層、2 接着層、3 環状オレフィン系共重合体又は非晶性ポリエステル樹脂中間層、4 ポリオレフィン系樹脂外層、10 二重構造エアゾール容器、11 内袋、12 外装容器、13 バルブ、15 吐出口、16 外蓋、20 2連式二重構造エアゾール容器。

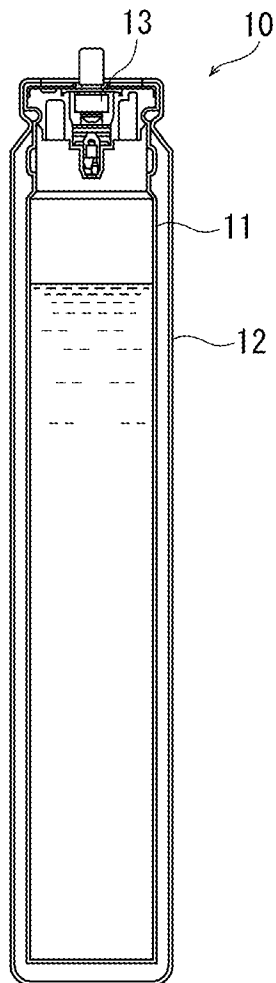
## 請求の範囲

- [請求項1] 外装容器及び該外装容器に収納される内袋を有する二剤式毛髪化粧品用の二重構造エアゾール容器において、
- 前記内袋がポリオレフィン系樹脂から成る内外層及び環状オレフィン系共重合体又は非晶性ポリエステル樹脂から成る中間層から成り、前記二剤式毛髪化粧品の第二剤が過酸化水素を主要成分とし、有機酸又は有機酸化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする二重構造エアゾール容器。
- [請求項2] 前記非晶性ポリエステル樹脂が、グリコール変性ポリエチレンテレフタレートである請求項1記載の二重構造エアゾール容器。
- [請求項3] 前記第二剤が、ポリオキシエチレンアルキルエーテルを含有する請求項1又は2記載の二重構造エアゾール容器。
- [請求項4] 前記有機酸及び前記有機酸化合物における有機酸が、酢酸、ギ酸、シュウ酸の少なくとも1つである請求項1～3の何れかに記載の二重構造エアゾール容器。
- [請求項5] 前記内袋の厚みが、300～700 $\mu$ mである請求項1～4の何れかに記載の二重構造エアゾール容器。
- [請求項6] 前記外装容器が、アルミニウム製シームレス缶から成る請求項1～5の何れかに記載の二重構造エアゾール容器。
- [請求項7] 前記第二剤が充填された内袋と前記外装容器との間隙における45 $^{\circ}$ C6か月経過後シュウ酸濃度が0.5ppm以下である請求項1～6の何れかに記載の二重構造エアゾール容器。

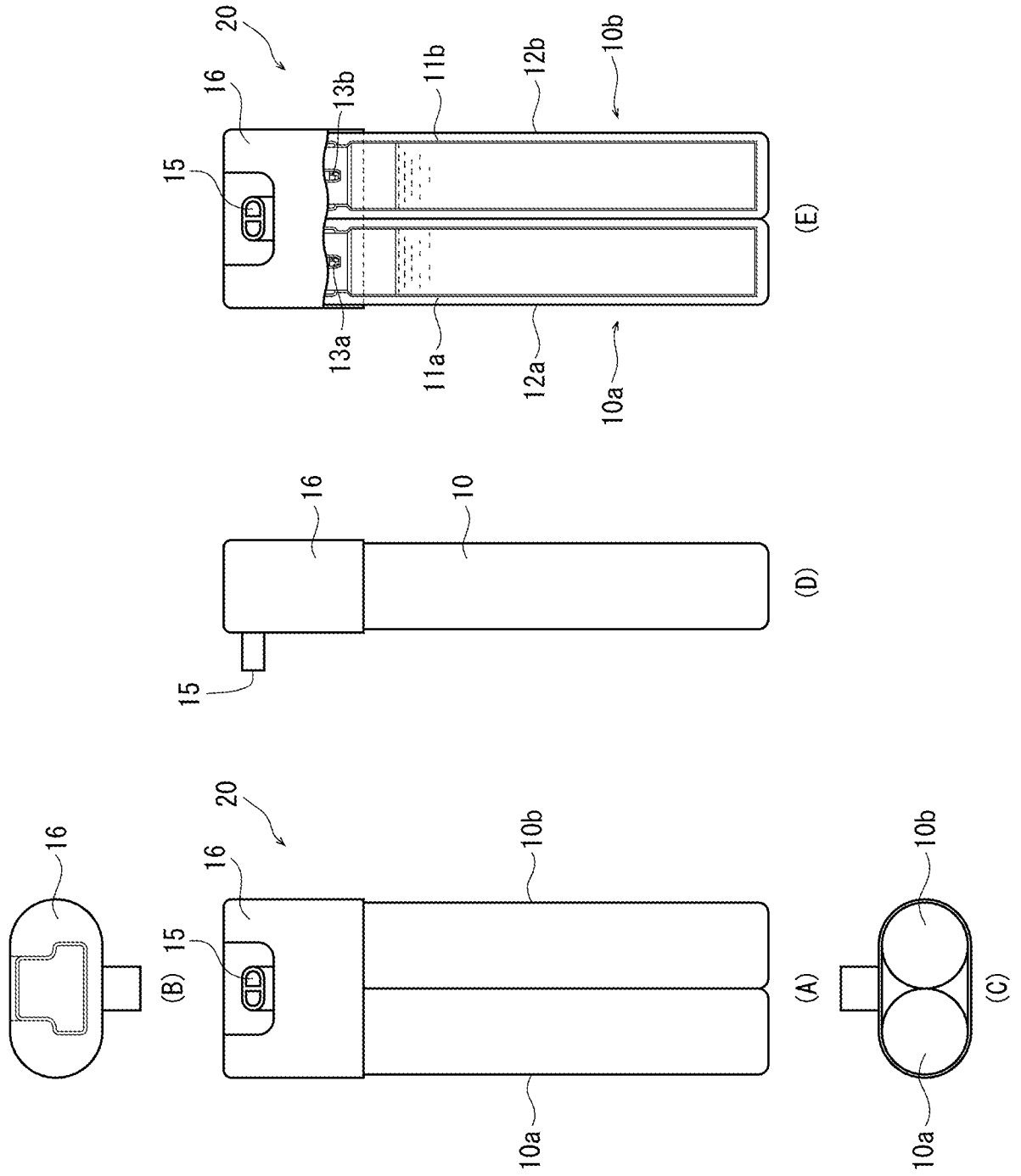
[図1]



[図2]



[図3]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2016/081904

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 B65D83/68(2006.01)i, A61K8/22(2006.01)i, A61K8/36(2006.01)i, A61K8/39(2006.01)i, A61K8/86(2006.01)i, A61Q5/08(2006.01)i, A61Q5/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 B65D83/68, A61K8/22, A61K8/36, A61K8/39, A61K8/86, A61Q5/08, A61Q5/10, B32B1/00-43/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2003-205983 A (Hoyu Co., Ltd.), 22 July 2003 (22.07.2003), claims; paragraphs [0001], [0017], [0019], [0036], [0045]; examples; fig. 1, 3, 4 (Family: none)	1, 3-7 2
Y	JP 2004-237647 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 26 August 2004 (26.08.2004), claim 1; paragraphs [0011], [0019], [0025], [0028], [0041] (Family: none)	1, 3-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 10 January 2017 (10.01.17)	Date of mailing of the international search report 24 January 2017 (24.01.17)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/081904

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-231221 A (Takeuchi Press Industries Co., Ltd.), 19 August 2004 (19.08.2004), claims; paragraphs [0012], [0014], [0016]; fig. 3 (Family: none)	1, 3-7
Y	JP 2014-31180 A (Takeuchi Press Industries Co., Ltd.), 20 February 2014 (20.02.2014), paragraphs [0001], [0011], [0013]; fig. 1 (Family: none)	6
A	JP 2005-231644 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 02 September 2005 (02.09.2005), claims; paragraphs [0024], [0029], [0030]; fig. 1, 2 (Family: none)	1-7
A	US 2011/0215113 A1 (HANSEN et al.), 08 September 2011 (08.09.2011), paragraphs [0016], [0017], [0048], [0081]; fig. 8, 9 & EP 2204092 A1 & CN 101830320 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B65D83/68(2006.01)i, A61K8/22(2006.01)i, A61K8/36(2006.01)i, A61K8/39(2006.01)i, A61K8/86(2006.01)i, A61Q5/08(2006.01)i, A61Q5/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B65D83/68, A61K8/22, A61K8/36, A61K8/39, A61K8/86, A61Q5/08, A61Q5/10, B32B1/00-43/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2003-205983 A（ホーユー株式会社）2003.07.22, 特許請求の範囲, 【0001】, 【0017】, 【0019】, 【0036】, 【0045】, 実施例, 図1, 3, 4（ファミリーなし）	1, 3-7 2
Y	JP 2004-237647 A（東洋製罐株式会社）2004.08.26, 請求項1, 【0011】, 【0019】, 【0025】, 【0028】, 【0041】（ファミリーなし）	1, 3-7
Y	JP 2004-231221 A（武内プレス工業株式会社）2004.08.19, 特許請求の範囲, 【0012】, 【0014】, 【0016】, 図3（ファミリーなし）	1, 3-7

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.01.2017

国際調査報告の発送日

24.01.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

家城 雅美

電話番号 03-3581-1101 内線 3361

3N

4170

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2014-31180 A (武内プレス工業株式会社) 2014.02.20, 【0001】, 【0011】, 【0013】, 図1 (ファミリーなし)	6
A	JP 2005-231644 A (東洋製罐株式会社) 2005.09.02, 特許請求の範囲, 【0024】, 【0029】, 【0030】, 図1, 2 (ファミリーなし)	1-7
A	US 2011/0215113 A1 (HANSEN et al.) 2011.09.08, [0016], [0017], [0048], [0081], 図8, 9 & EP 2204092 A1 & CN 101830320 A	1-7