

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3576552号
(P3576552)

(45) 発行日 平成16年10月13日(2004.10.13)

(24) 登録日 平成16年7月16日(2004.7.16)

(51) Int.CI.⁷

F 1

A 61 K 7/11

A 61 K 7/11

A 61 K 7/00

A 61 K 7/00

S

請求項の数 14 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平7-502883
(86) (22) 出願日	平成6年6月13日(1994.6.13)
(65) 公表番号	特表平8-511803
(43) 公表日	平成8年12月10日(1996.12.10)
(86) 国際出願番号	PCT/US1994/006555
(87) 国際公開番号	W01995/000105
(87) 国際公開日	平成7年1月5日(1995.1.5)
審査請求日	平成13年6月13日(2001.6.13)
(31) 優先権主張番号	081,897
(32) 優先日	平成5年6月25日(1993.6.25)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	イーストマン ケミカル カンパニー アメリカ合衆国, テネシー 37660, キングスポート, ノース イーストマン ロード 100
(74) 代理人	弁理士 石田 敏
(74) 代理人	弁理士 西山 雅也
(72) 発明者	アダムス, リンダ ジーン アメリカ合衆国, テネシー 37664, キングスポート, ハーミテージ ドライブ 1816

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】透明度の高いヘアスプレー製剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) (a) 芳香族ジカルボン酸、飽和脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸及びそれらの組み合わせからなる群から選ばれたジカルボン酸；

(b) その10~30モル%が1,4-シクロヘキサンジメタノールであるジオール；ならびに

(c) 芳香核に結合した少なくとも1個のスルホネート基を含む、官能基がヒドロキシ、カルボキシまたはアミノである、ジカルボン酸100モル%及びジオール100モル%に基づき18.5~22.5モル%の量で存在する二官能価スルホモノマー

からの反復単位から本質的になる、Tgが40~60 のスルホポリエステル；ならびに

(2) 水及び水／アルコール混合物からなる群から選ばれた液体ビヒクル

を含んでなり、スルホポリエステルを1~20重量%含む、透明なヘアスプレー製剤。

【請求項 2】

(1) (a) 芳香族ジカルボン酸、飽和脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸及びそれらの組み合わせからなる群から選ばれたジカルボン酸；

(b) その10~30モル%が1,4-シクロヘキサンジメタノールであるジオール；ならびに

(c) 芳香核に結合した少なくとも1個のスルホネート基を含む、官能基がヒドロキシ、カルボキシまたはアミノである、ジカルボン酸100モル%及びジオール100モル%に基づき18.5~22.5モル%の量で存在する二官能価スルホモノマー

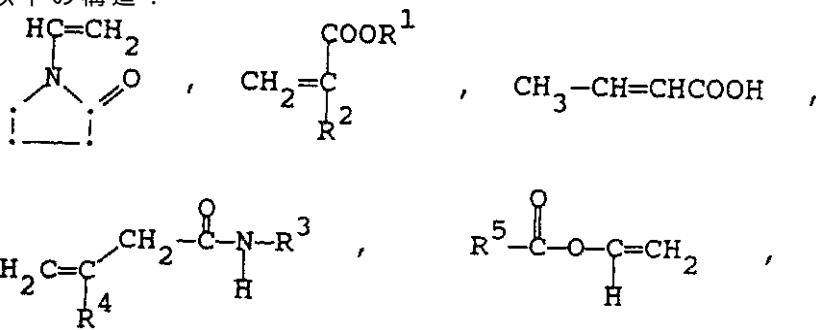
からの反復単位から本質的になる、Tgが40~60 のスルホポリエステル；

(2) 水及び水／アルコール混合物からなる群から選ばれた液体ビヒクル；ならびに

10

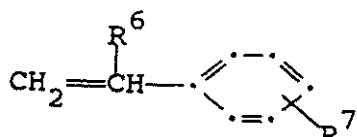
20

(3) 以下の構造 :



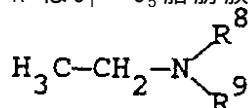
10

または



[式中、

R^1 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 脂肪族基及び構造



20

からなる群から選ばれ（式中、 R^8 及び R^9 は独立して $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ アルキル基である）、

R^2 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 脂肪族基であり、

R^3 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{16}$ 脂肪族基であり、

R^4 は水素及び $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 脂肪族基からなる群から選ばれ、

R^5 または $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 脂肪族基であり、

R^6 は水素またはメチルであり、

R^7 は水素及び炭素数 $1 \sim 4$ のアルキル基からなる群から選ばれる]

の 1 つまたはそれ以上を有するモノマーから製造された水溶性ポリマーを含んでなり、スルホポリエステルを $1 \sim 20$ 重量 % 含む、透明なヘアスプレー製剤。

30

【請求項 3】

(1) 成分(1)、(2)、(3)及び(4)の重量に基づき $1 \sim 10$ 重量 % の、(a) 芳香族ジカルボン酸、飽和脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸及びそれらの組み合わせからなる群から選ばれたジカルボン酸；

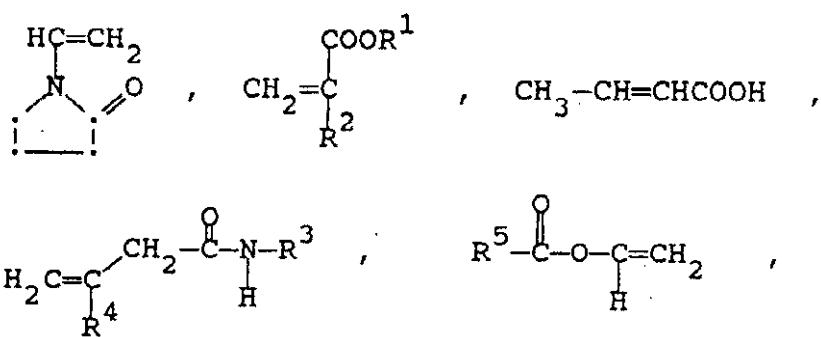
(b) その $10 \sim 30$ モル % が $1,4$ -シクロヘキサンジメタノールであるジオール；ならびに(c) 芳香核に結合した少なくとも 1 個のスルホネート基を含む、官能基がヒドロキシ、カルボキシまたはアミノである、ジカルボン酸 100 モル % 及びジオール 100 モル % に基づき $18.5 \sim 22.5$ モル % の量で存在する二官能価スルホモノマー

からの反復単位から本質的になる、 T_g が $40 \sim 60$ のスルホポリエステル；

(2) 成分(1)、(2)、(3)及び(4)の重量に基づき $46 \sim 94$ 重量 % の、水及び水/アルコール混合物からなる群から選ばれた液体ビヒクル；

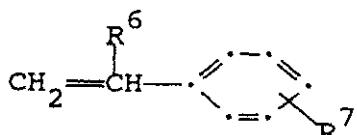
(3) 成分(1)、(2)、(3)及び(4)の重量に基づき $1 \sim 7$ 重量 % の、以下の構造：

40

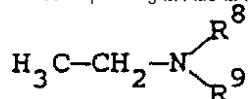


10

または



[式中、

 R^1 はC₁～C₅脂肪族基及び構造

20

からなる群から選ばれ（式中、 R^8 及び R^9 は独立してC₁～C₅アルキル基である）、 R^2 はC₁～C₁₀脂肪族基であり、 R^3 はC₁～C₁₆脂肪族基であり、 R^4 は水素及びC₁～C₈脂肪族基からなる群から選ばれ、 R^5 またはC₁～C₈脂肪族基であり、 R^6 は水素またはメチルであり、 R^7 は水素及び炭素数1～4のアルキル基からなる群から選ばれる]の1つまたはそれ以上を有するモノマーから製造された水溶性ポリマー；ならびに
(4)成分(1)、(2)、(3)及び(4)の重量に基づき3～40重量%の、C₁～C₄脂肪族炭化水素、ジメチルエーテル及びそれらの混合物からなる群から選ばれた噴射剤
を含んでなる、透明なエアゾール式ヘアスプレー製剤。

30

【請求項4】

スルホポリエステルのジカルボン酸成分が、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキサン二酢酸及びそれらの混合物からなる群から選ばれる請求の範囲第1項のヘアスプレー。

【請求項5】

ジカルボン酸がイソフタル酸である請求の範囲第4項のヘアスプレー。

【請求項6】

スルホポリエステルのジオール成分が、1,4-シクロヘキサンジメタノールと、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール及びそれらの混合物からなる群から選ばれたジオールである請求の範囲第1項のヘアスプレー。

40

【請求項7】

ジオール成分がジエチレングリコールと1,4-シクロヘキサンジメタノールとの混合物である請求の範囲第6項のヘアスプレー。

【請求項8】

スルホポリエステルの二官能価スルホモノマー成分がスルホフタル酸、スルホテレフタル酸、スルホイソフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸及びそれらのエステルからなる群から選ばれる請求の範囲第1項のヘアスプレー。

【請求項9】

二官能価スルホモノマーが5-ソジオ-スルホイソフタル酸である請求の範囲第8項のヘ

50

アスプレー。

【請求項 10】

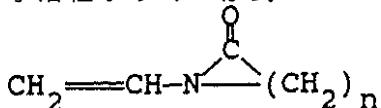
成分(1)のスルホポリエステルが、イソフタル酸、5-ソジオ-スルホイソフタル酸、ジエチレングリコール及び1,4-シクロヘキサンジメタノールからの繰り返し単位を有する請求の範囲第1項のヘアスプレー。

【請求項 11】

成分(3)の水溶性ポリマーが、ポリビニルピロリドン、ポリビニルカプロラクタム、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ならびにこのようなモノマーのコポリマー及びター・ポリマーからなる群から選ばれる請求の範囲第2項のヘアスプレー組成物。 10

【請求項 12】

水溶性ポリマーが式



[式中、nは3または4である]

のN-ビニルラクタムの残基を少なくとも50モル%含むポリビニルラクタムポリマーである請求の範囲第2項のヘアスプレー組成物。

【請求項 13】

成分(4)の噴射剤が、メタン、エタン、プロパン、n-ブタン、イソブタン及びそれらの組み合わせから選ばれたC₁~C₄脂肪族炭化水素である請求の範囲第3項のエアゾール式ヘアスプレー組成物。 20

【請求項 14】

成分(4)の噴射剤がイソブタン80~86重量%及びプロパン20~14重量%を含む混合物である請求の範囲第13項のエアゾール式ヘアスプレー。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は、(1)ガラス転移温度が40~60である、スルホネートを含有する水分散性または水散逸性線状ポリエステルを基剤とするヘアスプレー製剤に関する。さらに、本製剤は、液体ビヒクルとしての水または水/アルコール混合物及び場合によっては噴射剤を含む。スルホポリエステルのジオール成分は、10~30モル%の1,4-シクロヘキサンジメタノールを含む。スルホポリエステルは、18.5~22.5モル%のスルホモノマーを含み、該スルホポリエステルはガラス転移温度(T_g)が40~60である。本ヘアスプレー製剤はポンプまたはエアゾールの形態で使用できる。 30

発明の背景

ヘアスプレー製剤中に水分散性線状スルホポリエステルを使用することは、米国特許第4,300,580号及び第5,158,762号に開示されている。1981年11月17日に発行され且つEastman Kodak Companyに譲渡された米国特許第4,300,580号は、ジカルボン酸、少なくとも20モル%がポリ(エチレングリコール)であるジオール及び8~45モル%のジカルボン酸スルホモノマーからなるスルホポリエステルを含む整髪料を開示している。1992年10月27日に発行され且つISP Investments Inc.に譲渡された米国特許第5,158,762号は、2種のポリマーのブレンドを含むヘアスプレー組成物を開示している。その一方のポリマーはジカルボン酸、少なくとも40モル%が1,4-シクロヘキサンジメタノールであるジオール及び16~25モル%のスルホモノマーからなるスルホポリエステルである。米国特許第5,158,762号は、有用なスルホポリエステルはEastman Chemical Companyから入手できるAQ38及びAQ55であると述べている。興味深いことに、この特許はスルホモノマーの範囲を16~25モル%と開示しているのに、AQ38が含むスルホモノマーは11モル%である。さらに、AQ38が含む1,4-シクロヘキサンジメタノールは、米国特許第5,158,762号に記載された要件である40モル%より少ない22モル%である。これとは対照的に、AQ38もAQ55も本発明においては使用できない。米国特許第5,158,762のもう一方のポリマーはポリビニルピロリドン(PVP)及 40

びポリ酢酸ビニルを含む水溶性ポリマーである。

このような整髪料は一般に、頭髪用製剤に望ましいと考えられる性質のほとんど、たとえば、微細なスプレーパターン、湿潤状態における長時間のカール保留性、優れた定着力及び耐沈着性を与えるのに有効である。しかしながら、当業界において入手できるこれら及び他のヘアスプレー製剤は一般に、濁っており、エアゾール缶またはポンプ容器の出口を詰まらせる沈澱物を含む。

本発明者らは意外にも、透明なヘアスプレー組成物を製造するのに必要な4つの臨界範囲を発見した。その製造に必要なのは、スルホポリエステルのジオール成分が1,4-シクロヘキサンジメタノールを10~30モル%含み；スルホポリエステルがスルホモノマーを18.5~22.5モル%含み；スルホポリエステルのガラス転移温度(T_g)が40~60であり；且つスルホポリエステルのインヘレント粘度(I.V.)が0.2~0.6dl/gであることである。本発明の透明なヘアスプレー組成物は、濁り度の尺度であるNTU'sが30未満である。化粧品の分野においては、30より大きいNTU'sは目に見える濁った混合物に特有である。

発明の要約

従って、本発明の1つの目的は、透明なヘアスプレー製剤を提供することにある。
本発明の別の目的は、粘着性でなく、乾燥速度が速く、許容され得る粘り、コンシステンシーを有し且つ改良されたカール保留性を示すヘアスプレー製剤を提供することにある。
本発明のさらに別の目的は、優れた貯蔵安定性を示し且つエアーゾルまたはポンプ容器の出口を詰まらせないヘアスプレー製剤を提供することにある。

これら及び他の目的は、

(1) (a) 芳香族ジカルボン酸、飽和脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸及びそれらの組み合わせからなる群から選ばれたジカルボン酸；
(b) その10~30モル%が1,4-シクロヘキサンジメタノールであるジオール；ならびに
(c) 芳香核に結合した少なくとも1個のスルホネート基を含む、官能基がヒドロキシ、カルボキシまたはアミノである二官能価スルホモノマー（該二官能価スルホモノマーは、ジカルボン酸100モル%及びジオール100モル%に基づき18.5~22.5モル%の量で存在する）

からの反復単位から本質的になる、 T_g が40~60のスルホポリエステル；ならびに

(2) 水及び水／アルコール混合物からなる群から選ばれた液体ビヒクルを含んでなり、スルホポリエステルを1~20重量%含む、透明なヘアスプレー組成物によって達成される。

発明の説明

本発明のヘアスプレーは、成分(1)のスルホポリエステルを、ヘアスプレー製剤の総重量に基づき約1~約20重量%、好ましくは10重量%未満の量で含む。スルホポリエステルは、インヘレント粘度(I.V.)が、フェノール60重量%及びテトラクロロエタン40重量%からなる溶媒100ml当たり0.50gのポリマーを用いて23において測定した場合に0.2~0.6dl/gである。スルホポリエステルは、ガラス転移温度が40~60であり、ジカルボン酸、ジオール及び二官能価スルホモノマーからの反復単位を含む。

本発明において有用なジカルボン酸としては、炭素数が好ましくは8~14である芳香族ジカルボン酸、炭素数が好ましくは4~12である飽和脂肪族ジカルボン酸、及び炭素数が好ましくは8~12である脂環式ジカルボン酸が挙げられる。ジカルボン酸の具体例は次の通りである：テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキサン二酢酸、ジフェニル-4,4-ジカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸など。スルホポリエステルは前記ジカルボン酸の2種またはそれ以上から製造することもできる。

これらの酸の対応する酸無水物、エステル及び酸塩化物も用語「ジカルボン酸」に含まれることを理解されたい。

ポリエステルのジオール成分は、1,4-シクロヘキサンジメタノールを10~30モル%含む。1,4-シクロヘキサンジメタノールの他に、適当なジオールとしては炭素数が好ましくは6~20の脂環式ジオールまたは炭素数が好ましくは3~20の脂肪族ジオールが挙げられ

10

20

30

40

50

る。1,4-シクロヘキサンジメタノールと共に使用するこのようなジオールの例は、次の通りである：エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロパン-1,3-ジオール、ブタン-1,4-ジオール、ペンタン-1,5-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、3-メチルペンタンジオール-(2,4)、2-メチルペンタンジオール-(1,4)、2,2,4-トリメチルペンタン-ジオール-(1,3)、2-エチルヘキサンジオール-(1,3)、2,2-ジエチルプロパン-ジオール-(1,3)、ヘキサンジオール-(1,3)、1,4-ジ-(ヒドロキシエトキシ)-ベンゼン、2,2-ビス-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-プロパン、2,4-ジヒドロキシ-1,1,3,3,-テトラメチル-シクロブタン、2,2-ビス-(3-ヒドロキシエトキシフェニル)-プロパン、及び2,2-ビス-(4-ヒドロキシプロポキシフェニル)-プロパン。ポリエステルは前記ジオールの2種またはそれ以上からも製造できる。

ポリエステルの二官能価スルホモノマー成分は、スルホネート基(-SO₃⁻)を含むジカルボン酸またはそのエステル、スルホネート基を含むジオール、またはスルホネート基を含むヒドロキシ酸であることができる。スルホン酸塩の陽イオンはNa⁺、Li⁺、K⁺、NH₄⁺及び置換アンモニウムであることができる。用語「置換アンモニウム」は、炭素数1~4のアルキルまたはヒドロキシアルキル基で置換されたアンモニウムを指す。二官能価スルホモノマーは、芳香核に結合したスルホネート基を少なくとも1個含み、官能基はヒドロキシ、カルボキシまたはアミノである。

有利な二官能価スルホモノマー成分は、スルホン酸塩基がベンゼン、ナフタレン、ジフェニル、オキシジフェニル、スルホニルジフェニルまたはメチレンジフェニル核のような芳香族酸核に結合したものである。好ましい結果は、スルホフタル酸、スルホテレフタル酸、スルホイソフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸及びそれらのエステルを使用することによって得られる。スルホモノマーは、ジカルボン酸100モル%及びジオール100モル%に基づき、18.5~22.5モル%の量で存在する。

重要な留意点は、透明なヘアスプレー組成物を得るために4つの臨界範囲全ても満たさなければならないことである。スルホポリエステルのジオール成分は1,4-シクロヘキサンジメタノールを10~30モル%含み；スルホポリエステルはスルホモノマーを18.5~22.5モル%含み；スルホポリエステルはガラス転移温度が40~60であり；スルホポリエステルはインヘレント粘度が0.2~0.6dL/gであることが必要である。本発明のヘアスプレーは、混合物の濁り度の尺度であるNTU'sが30未満である。化粧品の分野においては、30より大きいNTU'sは、目に見える濁った混合物に特有である。

ヘアスプレーの成分(2)は液体ビヒクルである。製剤の液体ビヒクルは水または水/アルコール混合物であることができる。水道水は一般に、成分(1)のスルホポリエステルを沈殿させる可能性のあるイオンを含むので、好ましい水の供給源は蒸留水または脱イオン水である。アルコールの炭素数は2~4でなければならない。アルコールの具体例としてはエタノール、イソプロパノール及びt-ブタノールが挙げられる。

エアゾール式ヘアスプレー中の液体ビヒクルは水であるのが好ましい。しかしながら、アルコールの量が約55重量%未満であるならば、水/アルコール混合物も使用できる。アルコール/水混合物を使用するこのようなエアゾール式ヘアスプレー製剤においては、混合物の35~45重量%がアルコールであるのが好ましい。ポンプ式製剤においては、液体ビヒクルは、現在の環境基準を満たすためにアルコールの量が約55重量%未満である水/アルコール混合物であるのが好ましい。好ましいアルコールはエタノールである。成分(1)のスルホポリエステルと成分(2)の液体ビヒクルのみを含むポンプ式ヘアスプレー製剤においては、液体ビヒクルはヘアスプレーの約80~約99重量%の量で存在するものとする。しかし、ヘアスプレー製剤中にさらに別の成分を使用する場合には、液体ビヒクルの量はその使用量に比例して減少させるものとする。例えば、エアゾール式ヘアスプレーが水溶性ポリマーと噴射剤を含む場合には、液体ビヒクルは総製剤に基づき55~70重量%の量で存在するのが好ましい。

ヘアスプレー組成物は場合によっては、以下の構造の1つまたはそれ以上を有するモノマーから製造される成分(3)の水溶性ポリマーを含むことができる：

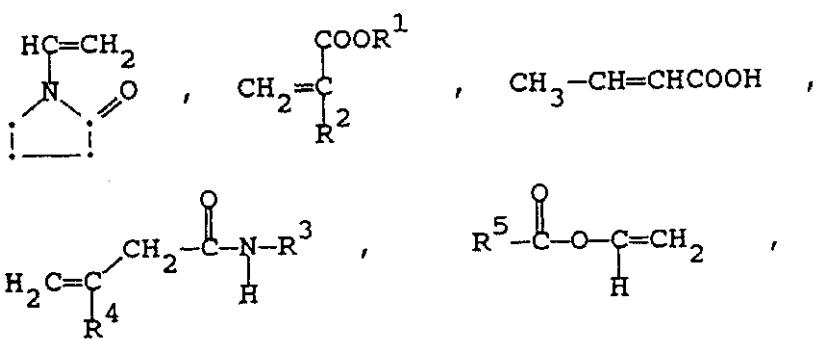
10

20

30

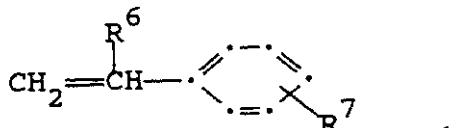
40

50

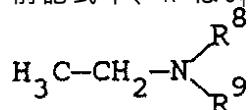


または

10



前記式中、R¹はC₁～C₅脂肪族基、好ましくはC₁～C₃アルキル基であるか、または構造



を有するものであり、R⁸及びR⁹は独立してC₁～C₅アルキル基である。R²はC₁～C₁₀脂肪族基、好ましくはC₁～C₃アルキル基である。R³はC₁～C₁₆脂肪族基、好ましくはC₈アルキル基であり、R⁴はHまたはC₁～C₈脂肪族基、好ましくはHまたはC₈基である。R⁵はC₁～C₈脂肪族基、またはC₉アルキル基であり、R⁶は水素またはメチルであり、R⁷は水素または炭素数1～4のアルキル基である。

20

従って、適当な水溶性ポリマーとしては、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリビニルカプロラクタム、ポリ酢酸ビニル(VA)、ポリアクリレート及びポリメタクリレート、ならびにこのようなモノマー、例えば、VP/VA、VA/クロトン酸/ビニルネオデカノエート、VA/クロトン酸、またはオクチルアクリルアミド/アクリレート/ビニルアミノエチルメタクリレート、VA、モノ-n-ブチルマレエート及びアクリル酸イソボルニル；及びVP/VC/ジメチルアミノエチルメタクリレートのコポリマー及びター-ポリマーが挙げられる。

好ましいビニルポリマーまたはコポリマーは少なくとも50モル%のn-ビニルラクタムモノマー、例えば、N-ビニルピロリジノンの残基を含む。好ましいター-ポリマーは、ビニルカプロラクタム、ビニルピロリジノン、ならびにジアルキルジアルケニルアンモニウムハライド及びジアルキルアミノアルキルアクリレートまたはメタクリレートから選ばれた、炭素数6～12のアンモニウム誘導体モノマーの重合によって誘導される。

30

水溶性ポリマーは公知方法に従って製造できる。たとえば、N-ビニルラクタムを、場合によっては1種またはそれ以上の他のビニルモノマー、例えば、前記のモノマーの存在下において重合させる。BASFによって商標LUVISKOL VAで供給されるN-ビニルピロリジノン/酢酸ビニルコポリマーは、本発明のヘアスプレー製剤中に使用できる水溶性ポリマーの代表的なものである。好ましい水溶性ポリマーはN-ビニル-2-ピロリジノンのホモポリマー及びN-ビニル-2-ピロリジノンと50モル%以下の酢酸ビニルとの、重量平均分子量が約1000～100,000の範囲のコポリマーである。水溶性ポリマーは一般に、ヘアスプレー製剤の総重量に基づき約1～約7重量%の量で存在する。

40

エアゾール式ヘアスプレー製剤に関しては、成分(4)の噴射剤が必要である。噴射剤は、C₁～C₄脂肪族炭化水素及びジメチルエーテルからなる群から選ばれる。脂肪族炭化水素は分枝鎖または直鎖のいずれであってもよく、その例としてはメタン、エタン、プロパン、n-ブタン、イソブタンまたはそれらの混合物が挙げられる。好ましい脂肪族炭化水素噴射剤は、イソブタン約83%及びプロパン約17%を含む混合物である。噴射剤はエアゾール式ヘアスプレー製剤全体の約3～約40重量%の量で存在する。噴射剤としてC₁～C₄脂肪族炭化水素を使用する場合には、一般に約3～約10重量%、好ましくは4～7重量%を使用する。噴射剤としてジメチルエーテルを使用する場合には一般に、約30～約40重量%、

50

好ましくは30～35重量%を使用する。

他の常用の添加剤、例えば、保存剤、香料、消泡剤、ヘアコンディショナー、可塑剤などは、製剤全体の約5.0重量%までの必要な量で添加できる。本明細書中に記載するフィルム形成性製剤は整髪用のエアゾール式ヘアスプレーとして特に有用であるが、この製剤は、変形をしてまたはそのまま、他の型のボディケア製品に使用できる。

本明細書中に示した結果を得るのに使用した材料及び試験法は以下の通りである：

DYMEL A (CTFA採用名:Dimethyl Ether) は、DuPontから入手できるジメチルエーテルであり、噴射剤として使用する。

LUVISKOL VA 73W PVP/VA (CTFA採用名:PVP/VA Copolymer) は、BASFから入手できる、N-ビニル-2-ピロリジノン70モル%と酢酸ビニル30モル%との水溶性ビニルコポリマー 10 (固形分50%) であり、定着剤として使用する。

GLYDANT (CTFA採用名:DMDM Hydantoin) は、Lonza, Inc.から入手できる1-(ヒドロキシメチル)-5,5-ジメチルヒダントインであり、抗微生物剤として使用する。

SDA - 40Cは、酢酸エチルで希釈されたエタノールであり、Eastman Chemical Companyから入手できる。

ガラス転移温度は示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した。

インヘレント粘度(I.V.)はフェノール60重量%及びテトラクロロエタン40重量%からなる溶媒100ml当たりポリマー0.50gを用いて23において測定した。

濁り度は、DRT - 100B型Turbidimeterを用いてNTU'sで測定した。

本発明を、以下の例を考察することによってさらに説明するものとする。以下の例は本発明の代表例として記載するものである。例中の全ての部及び百分率は、特に断らない限り、重量に基づく。 20

例I～X

(1) 水分散性スルホポリエステルの製造

すりガラスヘッド、攪拌機の軸、窒素入り口及びサイドアームを装着した丸底フラスコに、イソフタル酸、5-ソジオスルホイソフタル酸(SIP)、ジエチレングリコール(DEG)及び1,4-シクロヘキサンジメタノール(CHDM)を表Iに記載したモル%で装入した。各例において、チタンイソプロポキシド(チタン50ppm)及び酢酸ナトリウム(SIPのモル%の10%)を添加した。フラスコを、200において1時間、窒素洗い流し下でベルモント(Belmont)浴中に浸漬した。浴の温度を1時間230に上昇させた。浴の温度を280に上昇させ、フラスコを0.5～0.1mmHgの減圧下で45分間加熱した。フラスコを室温まで冷却させ、コポリエステルをフラスコから除去した。スルホポリエステルを押し出し、ペレット化した。各スルホポリエステルの成分のモル%、ガラス転移温度及びインヘレント粘度を表Iに記載する。 30

(2) 例I～VIIIのスルホポリエステルを用いたエアゾール式ヘアスプレー製剤の製造
例I～VIIIにおいて製造した各スルホポリエステル10gを、温度75～85に達するまで加熱及び攪拌することによって、蒸留水90g中に分散させた。40に冷却後、加熱の間に失われた全ての水を補充した。混合物をコースセンターガラスフィルターを通して減圧濾過した。1-(ヒドロキシメチル)-5,5-ジメチルヒダントイン0.2gを添加した。

各混合物65gにジメチルエーテル42mlを添加した。混合物をガラスキュベット中に噴霧し、タービディメーター(Turbidimeter)中に入れた。濁り度の結果を表Iに記載する。 40

(3) 例I～Xのスルホポリエステルを用いたポンプ式ヘアスプレー製剤の製造

例I～Xにおいて製造した各スルホポリエステル10gを、温度75～85に達するまで加熱及び攪拌することによって蒸留水90g中に分散させた。40に冷却後、加熱の間に失われた全ての水を補充した。混合物をコースセンターガラスフィルターを通して減圧濾過した。1-(ヒドロキシメチル)-5,5-ジメチルヒダントイン0.2gを添加した。

各混合物25gにSDA 40Cを25g添加した。混合物をガラスキュベット中の注ぎ、Turbidimeter中に入れた。スルホポリエステルの成分のモル%及び濁り度の結果を表Iに記載する。

表 I

例	ジオール		SIP (モル%)	IV (モル%)	Tg (°C)	濁り度 (NTU's)
	CHDM DEG	DEG	15.6	0.29	39	エアゾール式 ポンプ式
I	CHDM DEG	24.2 75.8	19.4	0.33	41	41.5 30.5
II	CHDM DEG	21.5 78.5	20.2	0.33	42	16.5 12.7
III	CHDM DEG	21.5 78.1	22.0	0.33	47	18.9 10.8
IV	CHDM DEG	23.0 77.0	22.6	0.19	37	15.7 6.4
V	CHDM DEG	20.7 79.3	11.0	0.36	38	30.8 25.1
VI	CHDM DEG	21.5 78.5	18.0	0.33	55	64.6 50.4
VII	CHDM DEG	46.0 54.0	20.1	0.29	43	36.1 60.0
VIII	CHDM DEG	20.6 79.4	19.8	0.18	—	— 12.8
IX	CHDM DEG	36.8 63.2	20.6	0.28	44	— 52.3
X	CHDM DEG	34.0 66.0	—	—	47	— 38.0

略語 CHDM = 1,4-ジクロヘキサンジメタノール
 DEG = デシケラルコール
 SIP = 5-エチルジオールホイソフタレート

表 I のデータは、臨界制限の 1つまたはそれ以上が満たされないヘアスプレーに比較して、本発明（例 II ~ VIII）の臨界範囲を用いて製造したエアゾール式ヘアスプレー及びポンプ式ヘアスプレーは、混合物の濁り度の尺度である NTU's が 30 未満であることを示す。重要な留意点は、化粧品の分野では 30 より大きい NTU's は、目に見える濁った混合物に特有であることである。

例XI～XVII

(1) 例I～VIIにおいて製造したスルホポリエステルを用いたエアゾール式ヘアスプレー製剤の製造

例I～VIIにおいて製造した各スルホポリエステル10gを、温度75～85に達するまで加熱及び攪拌することによって、蒸留水85g中に分散させた。40に冷却後、加熱の間に失われた全ての水を補充し、N-ビニル-2-ピロリジノン70モル%と酢酸ビニル30モル%とからなる水溶性ビニルコポリマー(固形分50%)5gを添加した。混合物をコースセンターガラスフィルターを通して減圧濾過した。1-(ヒドロキシメチル)-5,5-ジメチルヒダントイン0.2gを添加した。

各混合物65gにジメチルエーテル42mlを添加した。混合物をガラスキュベット中に噴霧し、Turbidimeter中に入れた。スルホポリエステルの成分のモル%及び濁り度の結果を表IIに記載する。

(2) 例I～VIIにおいて製造したスルホポリエステルを用いたポンプ式ヘアスプレー製剤の製造

例I～VIIにおいて製造した各スルホポリエステル10gを、温度75～85に達するまで加熱及び攪拌することによって、蒸留水85g中に分散させた。40に冷却後、加熱の間に失われた全ての水を補充し、N-ビニル-2-ピロリジノン70モル%と酢酸ビニル30モル%とからなる水溶性ビニルコポリマー(固形分50%)5gを添加した。混合物をコースセンターガラスフィルターを通して減圧濾過した。1-(ヒドロキシメチル)-5,5-ジメチルヒダントイン0.2gを添加した。

各混合物25gにSDA 40Cを25g添加した。混合物をガラスキュベット中に注ぎ、Turbidimeter中に入れた。スルホポリエステルの成分のモル%及び濁り度の結果を表IIに記載する。

10

20

表 II

例	ジオール		SIP (モル%)	$\frac{IV}{(モル%)}$	$\frac{T_g}{(^\circ C)}$	$\frac{PVP/V_A}{(Wt. \%)}$	濁り度 (NTU's)	ポンプ式
	(モル%)	(モル%)						
XI	CHDM DEG	24.2 75.8	15.6	0.29	39	5	41.0	35.8
XII	CHDM DEG	21.5 78.5	19.4	0.33	41	5	17.7	11.2
XIII	CHDM DEG	21.9 78.1	20.2	0.33	42	5	19.8	15.0
XIV	CHDM DEG	23.0 77.0	22.0	0.33	47	5	15.9	8.9
XV	CHDM DEG	20.7 79.3	22.6	0.19	37	5	27.8	12.4
XVI	CHDM DEG	21.5 78.5	11.0	0.36	38	5	63.0	54.8
XVII	CHDM DEG	46.0 54.0	18.0	0.33	55	5	33.8	19.2

略語 CHDM = 1',4-ジシグロヘキサンジメタノール
 DEG = エチレングリコール
 SIP = リジオスルホイソフタレート

表IIのデータは、臨界制限の1つまたはそれ以上が満たされないヘアスプレーに比較して、水溶性ポリマーと本発明（例XII～XV）の臨界範囲を用いて製造したエアゾール式ヘアスプレー及びポンプ式ヘアスプレーは、混合物の濁り度の尺度であるNTU'sが30未満であることを示す。重要な留意点は、化粧品の分野では30より大きいNTU'sは、目に見える濁

った混合物に特有であることである。

例XVIII

(1) 水分散性スルホポリエステルの製造

すりガラスヘッド、攪拌機の軸、窒素入り口及びサイドアームを装着した丸底フラスコに、イソフタル酸78.2モル、5-ソジオスルホイソフタル酸21.8モル、ジエチレングリコール83.5モル及び1,4-シクロヘキサンジメタノール16.5モルを装入した。チタンイソプロポキシド(チタン50ppm)及び酢酸ナトリウム(SIPのモル%の10%)を添加した。フラスコを、200において1時間、窒素洗い流し下でBelmont浴中に浸漬した。浴の温度を1時間230に上昇させた。浴の温度を280に上昇させ、フラスコを0.5~0.1mmHgの減圧下で45分間加熱した。フラスコを室温まで冷却させ、コポリエステルをフラスコから除去した。スルホポリエステルを押し出し、ペレット化した。ガラス転移温度及びI.V.を測定したところ、各々、42及び0.28dL/gであった。

(2) エアゾール式ヘアスプレー製剤の製造

前項で製造したスルホポリエステル7.14gを、温度75~85に達するまで加熱及び攪拌することによって、蒸留水52.15g中に分散させた。40に冷却後、加熱の間に失われた全ての水を補充し、N-ビニル-2-ピロリジノン70モル%と酢酸ビニル30モル%とからなる水溶性ビニルコポリマー(固形分50%)5.71gを添加した。混合物をコースセンターガラスフィルターを通して減圧濾過した。1-(ヒドロキシメチル)-5,5-ジメチルヒダントイイン0.2gを添加した。

混合物65gにジメチルエーテル42mLを添加した。混合物をガラスキュベット中に噴霧し、Turbidimeter中に入れた。オープン中で45において19ヶ月エージングした後、濁り度を測定した。濁り度は30.7NTU'sであった。このように、このエアゾール製剤は優れた透明度と貯蔵安定性を示した。

例XIX

(1) 水分散性数歩ポリエステルの製造

すりガラスヘッド、攪拌機の軸、窒素入り口及びサイドアームを装着した丸底フラスコに、イソフタル酸73.1モル、5-ソジオスルホイソフタル酸16.9モル、ジエチレングリコール81.2モル及び1,4-シクロヘキサンジメタノール18.8モルを装入した。チタンイソプロポキシド(チタン50ppm)及び酢酸ナトリウム(SIPのモル%の10%)を添加した。フラスコを、200において1時間、窒素洗い流し下でBelmont浴中に浸漬した。浴の温度を1時間230に上昇させた。浴の温度を280に上昇させ、フラスコを0.5~0.1mmHgの減圧下で45分間加熱した。フラスコを室温まで冷却させ、コポリエステルをフラスコから除去した。スルホポリエステルを押し出し、ペレット化した。ガラス転移温度及びI.V.を測定したところ、各々、39及び0.36dL/gであった。

(2) エアゾール式ヘアスプレー製剤の製造

前項で製造したスルホポリエステル7.14gを、温度75~85に達するまで加熱及び攪拌することによって、蒸留水52.15g中に分散させた。40に冷却後、加熱の間に失われた全ての水を補充し、N-ビニル-2-ピロリジノン70モル%と酢酸ビニル30モル%とからなる水溶性ビニルコポリマー(固形分50%)5.71gを添加した。混合物をコースセンターガラスフィルターを通して減圧濾過した。1-(ヒドロキシメチル)-5,5-ジメチルヒダントイイン0.2gを添加した。

混合物65gにジメチルエーテル42mLを添加した。混合物をガラスキュベット中に噴霧し、Turbidimeter中に入れた。オープン中で45において19ヶ月エージングした後、濁り度を測定した。濁り度は53NTU'sであった。このように、このエアゾール製剤は優れた透明度と貯蔵安定性を示した。

例XX

例IV及びVIのスルホポリエステルを用いてエアゾール式ヘアスプレー製剤を製造した。例IVのスルホポリエステルは、CHDMを23モル%、SIPを22.0モル%含み、Tgが47、I.V.が0.33であった。例VIのスルホポリエステルは、CHDMを21.5モル%、SIPを11.0モル%含み、Tgが38、I.V.が0.36であった。エアゾール式ヘアスプレーの製造は例I~Xに記載した

10

20

30

40

50

通りである。

天然の茶色の、ヨーロッパ人の未使用の(virgin)髪の房について試験を行った。約2gの髪の毛根末端を 2×2 のプラスチックタブに接着した。タブから下にたれ下がる髪の長さが6インチとなるように髪の房を切った。ヘアスプレーをかける前に、髪の房をコンディショナーの入っていないシャンプーで洗浄し、15分間エタノール浴中に入れ、脱イオン水で洗浄し、ぬらしながら直径1インチのカーラーに巻きつけ、乾燥するまで45のオーブン中に入れた。オーブンから髪の房を取り出し、室温まで冷却した。

例IVのスルホポリエステルから製造したエアゾール式ヘアスプレーと例VIのスルホポリエステルから製造したエアゾール式ヘアスプレーを1房の髪に10秒間噴霧した。髪の房を25相対湿度80%の湿った部屋に吊した。カールの減少または垂下を10分間隔で1時間にわたって測定した。試験結果を表IIIに記載する。

表III

エアゾール式ヘアスプレーのカール保留性の評価

例	時 間 (分)						
	0	10	20	30	40	50	60
IV	100	100	98.1	96.5	96.5	95.2	95.2
VI	100	91.4	88.9	84.3	84.3	84.3	84.3

表IIIの試験結果から、本発明の臨界範囲を使用して製造したエアゾール式ヘアスプレー(例IV)は臨界範囲外のエアゾール式ヘアスプレーに比較してカール保留性の持続に関して明らかに優れていることがわかる。

例XXI

前記の例IV及びVIのスルホポリエステルを用いて、ポンプ式ヘアスプレー製剤を製造した。ポンプ式ヘアスプレーを、例XXにおいて製造したのと同様な髪の房に噴霧した。

ポンプ式ヘアスプレーは各々、10回押すことによって髪の房にかけた。この髪の房を25及び相対湿度80%の湿った部屋に吊した。カールの減少または垂下を10分間隔で1時間にわたって測定した。試験結果を表IVに記載する。

表IV

ポンプ式ヘアスプレーのカール保留性の評価

例	時 間 (分)						
	0	10	20	30	40	50	60
IV	100	96.3	96.3	93.5	93.5	93.5	93.5
VI	100	98.1	96.2	90.4	88.5	88.5	88.5

表IVの試験結果から、本発明の臨界範囲を使用して製造したポンプ式ヘアスプレー(例IV)は臨界範囲外のポンプ式ヘアスプレーに比較してカール保留性の持続に関して明らかに優れていることがわかる。

前記の詳細な説明に鑑みて、当業者ならば多くの変形を考えられるであろう。このような自明の変更も全て添付した請求の範囲の所期の全範囲に含まれる。

フロントページの続き

(72)発明者 ガーバー, デニス マイケル

アメリカ合衆国, テネシー 37659, ジョンズボロー, ベイレス ロード 769

(72)発明者 ポーター, サンドラ ニコルソン

アメリカ合衆国, テネシー 37664, キングスポート, アルダーウッド ドライブ 3836

(72)発明者 シングルトン, アンディー ヒュー

アメリカ合衆国, テネシー 37660, キングスポート, イーストレー コート 453 アパート 4

(72)発明者 アンダーウッド, ビッキー リン

アメリカ合衆国, テネシー 37660, キングスポート, イースト ストーン ドライブ 24
16 #800 エー

審査官 福井 美穂

(56)参考文献 特開平8-503943(JP,A)

特開平6-9343(JP,A)

特開昭53-15437(JP,A)

米国特許第5158762(US,A)

特開昭51-106747(JP,A)

特開平5-255051(JP,A)

特開平5-255050(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

A61K 7/00 - 7/50