

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成19年3月1日(2007.3.1)

【公開番号】特開2005-8863(P2005-8863A)

【公開日】平成17年1月13日(2005.1.13)

【年通号数】公開・登録公報2005-002

【出願番号】特願2004-144466(P2004-144466)

【国際特許分類】

C 0 8 F 290/06 (2006.01)

A 6 1 K 8/72 (2006.01)

A 6 1 K 8/02 (2006.01)

C 0 8 F 220/22 (2006.01)

C 0 8 F 220/26 (2006.01)

【F I】

C 0 8 F 290/06

A 6 1 K 7/00 J

A 6 1 K 7/00 M

C 0 8 F 220/22

C 0 8 F 220/26

【手続補正書】

【提出日】平成19年1月16日(2007.1.16)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項1

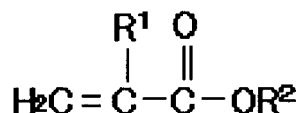
【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項1】

水親和性のコポリマーであって、一般式(I)で表されるモノマーから誘導される構成単位の種類以上と、一般式(II)で表されるモノマーから誘導される構成単位の種類以上と、一般式(III)で表されるモノマーから誘導される構成単位の種類以上とを含み、且つ、一般式(I)で表されるモノマーから誘導される部分が、前記コポリマーを構成する全構成単位に対して総量で5～40重量%含有し、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)で測定したポリエチレングリコール換算数平均分子量が300,000～10,000,000であるコポリマー。

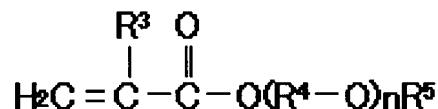
【化1】



一般式(I)

(式(I)中、R1は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表し、R2は3～21個の置換フッ素原子を有する炭素数2～12のアルキル基を表す。)

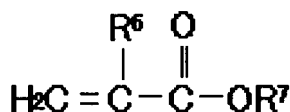
【化2】



一般式(II)

(式(II)中、R³は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表し、R⁴は水酸基を有していてもよい炭素数2～4のアルキレン基を表し、R⁵は水素原子、炭素数6～20の芳香族基、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、又は炭素数1～20のアシル基を表す。nは2～90の数値を表す。)

【化3】



一般式(III)

(式(III)中、R⁶は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表し、R⁷はひとつの水素原子が水酸基で置換されている炭素数2～6のアルキル基を表す。)

【手続補正2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項3】

前記一般式(II)で表されるモノマーから誘導される部分の、前記コポリマーを構成する全構成単位に於ける割合が、20～70重量%であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のコポリマー。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

他方、水親和性のコポリマーであって、一般式(I)で表されるモノマーから誘導される構成単位の種類以上と、一般式(II)で表されるモノマーから誘導される構成単位の種類以上と、一般式(III)で表されるモノマーから誘導される構成単位の種類以上とを含み、且つ、一般式(I)で表されるモノマーから誘導される部分が、該コポリマーを構成する全構成単位に対して総量で5～40重量%含有し、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)で測定したポリエチレングリコール換算数平均分子量が300,000～10,000,000であるコポリマーは全く知られていない。かかるコポリマーを含有する化粧品も全く知られていない。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

本発明者らは、この様な状況に鑑みて、化粧品原料として好適な、「刺激応答性高分子」を求めて、鋭意研究努力を重ねた結果、水親和性のコポリマーであって、一般式(I)で表されるモノマーから誘導される構成単位の種類以上と、一般式(II)で表されるモノマーから誘導される構成単位の種類以上と、一般式(III)で表されるモノマーから誘導される構成単位の種類以上とを含み、且つ、一般式(I)で表されるモノマーから誘導される部分が、該コポリマーを構成する全構成単位に対して総量で5～40重量%含有し、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)で測定したポリエチレングリコール換算数平均分子量が300,000～10,000,000であるコポリマーがその様な性質を有していることを見出し、発明を完成させるに至った。即ち、本発明は、以下

に示す技術に関するものである。

(1) 水親和性のコポリマーであって、一般式(I)で表されるモノマーから誘導される構成単位の種類以上と、一般式(II)で表されるモノマーから誘導される構成単位の種類以上と、一般式(III)で表されるモノマーから誘導される構成単位の種類以上とを含み、且つ、一般式(I)で表されるポリマーから誘導される部分が、該コポリマーを構成する全構成単位に対して総量で5～40重量%含有し、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)で測定したポリエチレングリコール換算数平均分子量が300,000～10,000,000であるコポリマー。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

以下、本発明を実施するための最良の形態について説明する。

本発明のコポリマーは、水親和性のコポリマーであって、一般式(I)で表されるモノマーから誘導される構成単位(以下、「構成単位(I)」という)の種類以上と、一般式(II)で表されるモノマーから誘導される構成単位(以下、「構成単位(II)」という)の種類以上と、一般式(III)で表されるモノマーから誘導される構成単位(以下、「構成単位(III)」という)の種類以上とを構成単位として含むコポリマーである。

<1> 構成単位(I)

本発明のコポリマーの必須構成単位の一つは、以下の一般式(I)で表されるモノマーから誘導される構成単位(I)である。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

なお、構成単位(I)の割合が多すぎると、応答の可逆性、応答時間の短縮が達成できなく、少なすぎると応答性が発現しないという点で好ましくない。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

本発明のコポリマーにおいて、構成単位(II)の割合は、該コポリマーを構成する全構成単位に対して、総量で20～70重量%(平均重量百分率)、好ましくは20重量%～65重量%、更に好ましくは25～60重量%である。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0045】

本発明のコポリマーにおいて、構成単位(III)の割合は、該コポリマーを構成する全構成単位に対して、総量で10～55重量%(平均重量百分率)、好ましくは15重量%～50重量%、更に好ましくは20～45重量%である。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0052】

かくして得られた、本発明のコポリマーは、フッ化アルキル基という、疎水性であって親油性の基を有するにもかかわらず、水親和性が高く、水性担体に容易に溶解乃至は均一に分散し、該溶液乃至は分散液は均一な性状を呈する。更に、かかるコポリマー水性担体の溶液乃至は分散液は、塩、温度或いは光などから構成される環境因子の変化に応答し、その性状を可逆的に変化させる。例えば、温度を環境因子にした場合に於いては、60以下の温度で、ポリマーの均一な溶解・分散溶液から不均一性を有する分散溶液に変化し、室温でもとの均一な溶解・分散溶液に戻る。かかる反応の応答速度は速く、前記の変化は数分で起こる。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0064】

<実施例4>

窒素導入管、冷却器及び攪拌装置を備えたフラスコに、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート(大阪有機化学製、商品名「ビスコート3FM」)25.0g、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート(大阪有機化学製、商品名「ビスコート6FM」)10.0g、オレイロキシポリエチレングリコール(18)メタクリレート(製造例7の化合物)45.0g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル(東京化成製)20.0g、2-メルカプトエタノール0.03g及び酢酸エチル200mlを採り攪拌混合した。攪拌を続けながら、1時間窒素ガス置換を行った。過酸化ベンゾイル0.2gを酢酸エチル10mlに溶解した溶液を加え、更に攪拌を続けながら、8時間のリフラックスにより反応を行った。反応終了後、水をこの溶液に添加し、フラッシングを行ってコポリマー4の水溶液を得た。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0070

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0070】

<実施例10>

窒素導入管、冷却器及び攪拌装置を備えたフラスコに、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルメタクリレート(大阪有機化学製「ビスコート8FM」)15.0g、ポリエチレングリコール(4.5)モノアクリレート(日本油脂製、商品名「ブレンマーAE-200」)30.0g、アクリル酸2-ヒドロキシエチル(東京化成製)9.0g、プロピレングリコールモノアクリレート(東京化成製)6.0g、2-メルカプトエタノール0.03g及びイソプロピルアルコール180ml、水120mlからなる混合溶媒を採り攪拌混合した。攪拌を続けながら、1時間窒素ガス置換を行った。過硫酸アンモニウム0.5gを水10mlに溶解した溶液を加え、更に攪拌を続けながら、70で9時間反応を行った。反応終了後、ロータリーエバポレーターでイソプロピルアルコールを除去してコポリマー10の水溶液を得た。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0074】

<比較例2>

窒素導入管、冷却器及び攪拌装置を備えたフラスコに、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロペンチルメタクリレート（大阪有機化学製「ビスコート8FM」）30.0 g、メトキシポリエチレングリコール（23）メタクリレート（日本油脂製、商品名「ブレンマーPME-1000」）12.0 g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル（東京化成製）18.0 g、2-メルカプトエタノール0.1 g及びイソプロピルアルコール200 ml、水100 mlからなる混合溶媒を採り攪拌混合した。攪拌を続けながら、1時間窒素ガス置換を行った。過硫酸アンモニウム0.3 gを水10 mlに溶解した溶液を加え、更に攪拌を続けながら、80 で12時間反応を行った。反応終了後、ロータリーエバポレーターでイソプロピルアルコールを除去したが、コポリマーが析出し、水溶液は得られなかった。