

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第5541917号  
(P5541917)

(45) 発行日 平成26年7月9日(2014.7.9)

(24) 登録日 平成26年5月16日(2014.5.16)

(51) Int.Cl.

F I

A 6 1 K 8/81 (2006.01)

A 6 1 Q 19/10 (2006.01)

C 1 1 D 3/37 (2006.01)

C O 8 F 220/56 (2006.01)

A 6 1 K 8/81

A 6 1 Q 19/10

C 1 1 D 3/37

C O 8 F 220/56

請求項の数 8 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2009-508290 (P2009-508290)	(73) 特許権者	590003065
(86) (22) 出願日	平成19年4月5日(2007.4.5)		ユニリーバー・ナームローゼ・ベンノート
(65) 公表番号	特表2009-535470 (P2009-535470A)		シヤープ
(43) 公表日	平成21年10月1日(2009.10.1)		オランダ国、3 O 1 3・エイエル・ロッテ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/053409		ルダム、ヴェーナ 4 5 5
(87) 国際公開番号	W02007/128639	(74) 代理人	100146318
(87) 国際公開日	平成19年11月15日(2007.11.15)		弁理士 岩瀬 吉和
審査請求日	平成22年2月5日(2010.2.5)	(74) 代理人	100114188
(31) 優先権主張番号	11/418,508		弁理士 小野 誠
(32) 優先日	平成18年5月4日(2006.5.4)	(74) 代理人	100119253
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 金山 賢敦
前置審査		(74) 代理人	100124855
			弁理士 坪倉 道明
		(74) 代理人	100129713
			弁理士 重森 一輝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規な疎水的修飾カチオン性ポリマーとそのパーソナルケア組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (a) 0.5 から 85 重量%のクレンジング用界面活性剤；
- (b) 0.1 から 10 重量%の光学的修飾有益剤；
- (c) 構造：

( - A - ) i ( - B - ) j ( - C - ) k

[ 式中、モノマー A は、pH 4 から 10 で測定したとき 1 つまたは複数のカチオン電荷を有するカチオン反復単位であり；

モノマー B は、モノマー骨格の一部であるおよび/または等価アルカン炭素数 ( E A C N ) が 4 であるように前記骨格に結合しているペンダント基である少なくとも 1 つの疎水性部分 ( この疎水性部分は、3 から 20 個の C <sub>1</sub> - C <sub>3</sub> アルキレン基および 1 から 3 個の C <sub>1</sub> - C <sub>3</sub> アルキル基を含むと定義される。 ) を含む水不溶性反復単位であり、ここで、当該モノマー B は、N - ドデシルメタクリルアミド ( D M A )、N - ( n - オクタデシル ) アクリルアミド ( O D A )、N - タート - オクチルアクリルアミド ( t O A ) 及びこれらの混合物からなる群から選択され；

モノマー C は、ポリマー全体の溶解性を修飾するために選択された水溶性の反復単位であって、アミドおよびイミドを含む第一、第二または第三アミン官能基を有する水溶性モノマー並びにアルコールからなる群から選択され；

i、j および k は、それぞれのモノマーがポリマー鎖において繰り返される回数を表し、ただし、j / i 比は 0.01 から 0.4 であり、k / i 比は 0.0 から 0.5 であり；コ

モノマー A のカチオン電荷密度は、 $3 \text{ meq/g}$  でありおよび / または全体のポリマーの電荷密度は 2 である。] を有する 0.01 から 6 重量 % のポリマーを含み、但し、前記ポリマーはブロックコポリマーではないパーソナル洗浄組成物。

【請求項 2】

ポリマーのコモノマー B が、8 の等価アルカン炭素数 (EACN) を有するように選択された、請求項 1 に記載のパーソナル洗浄組成物。

【請求項 3】

コモノマー C が、得られたポリマーの水溶解性を高めるために使用される、請求項 1 に記載のパーソナル洗浄組成物。

【請求項 4】

指数 i、j および k の合計が、分子量が 10,000 から 2,000,000 の範囲であるポリマーに対応する、請求項 1 に記載のパーソナル洗浄組成物。

【請求項 5】

ポリマーのコモノマー A の性質および i プラス j プラス k の合計に対する指数 i の比率が、ポリマーのグラムあたり電荷の少なくとも 2.5 ミリ当量のポリマーカチオン電荷密度に相当する、請求項 1 に記載のパーソナル洗浄組成物。

【請求項 6】

ポリマーのコモノマー B の性質および i プラス j プラス k の合計に対する指数 j の比率が、0.1 % を超える水溶性を保持するポリマーに相当する、請求項 1 に記載のパーソナル洗浄組成物。

【請求項 7】

ポリマーのコモノマー C が、アミン官能基を含むように選択された、請求項 1 に記載のパーソナル洗浄組成物。

【請求項 8】

有益剤が固体粒子物質である、請求項 1 に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、十分な電荷密度を持ち、粒子の沈着を高めるために、アニオン性界面活性剤との相互作用の必要性なしに、有益剤（例えば、雲母またはタルクならびに極性および無極性油などの光学的修飾粒子）と直接相互作用するといった方法で修飾した、新規なカチオン性ポリマーに向けられる。この新規のポリマーは、そのような組成物による沈着を高めるために、例えば、パーソナルケア組成物（例えば、バー、液、クリーム、ローション）、特に、パーソナル洗い落とし (wash-off) およびすすぎ落とし (rinse-off) 組成物（すすぎ落としバーまたはすすぎ落とし液）のために使用することができる。

【背景技術】

【0002】

粒子の沈着を高めるためのカチオン性ポリマーの使用は、例えば、出願人によって開示されている。出願人の共に係属中の出願のいくつかにおいて（例えば、Tsaur らの米国公開第 2005/0227882 号；Polonka らの公開第 2005/0233916 号）、例えば、出願人は、光学的有益性をもたらす粒子を送達する沈着系の一部としてカチオン性ポリマーを含む組成物を開示している。しかし、これらの出願において、カチオン性ポリマーは、粒子の沈着を高める沈殿物またはコアセルベートを形成するために、アニオン性界面活性剤と相互作用する。

【0003】

共に係属中の米国出願第 11/370109 号および第 11/370267（共に Polonka ら）において、「沈着系」（カチオン性ポリマー / アニオン性界面活性剤）は、沈着されるべき粒子上で個々に形成される。したがって、「被覆」粒子は、泡沫泡構造 (foam lather structure) を形成するために空気と相互作用し、粒子は、使用中に主に泡から沈着する。しかし、個々の沈着系化学は、依然として、カチ

10

20

30

40

50

オン性粒子と相互作用するアニオン性界面活性剤に依存している。上記の参考文献には、有益剤の沈着を高めるために、沈着系の一部としてアニオン性界面活性剤の必要なしに、有益剤（例えば、有益剤粒子）と直接相互作用する、本発明の新規な修飾ポリマーまたはこれら疎水の修飾カチオン性ポリマーの使用について開示したものはない。疎水的修飾カチオンと反応させることができる有益剤は、原則として、沈着を高めるために修飾カチオンと相互作用をする、エマルジョンが自然に負に帯電している範囲において、シリコンまたは油のエマルジョンを含み得る。

【0004】

C l a p p らの米国出願番号 2 0 0 4 / 0 2 2 3 9 9 3 は、粒子の直接的な疎水性修飾を開示しているが、本発明の疎水的修飾カチオンポリマーについては開示していない。Z h a n g の米国特許第 6 7 8 0 8 2 6 号は、粒子の幾何学的配置に基づき粒子の沈着を開示している。

【0005】

「シャンプー系におけるカチオン性セルロースポリマーのコンディショニング特性に対する低レベルの置換の作用 (Effects of low-level substitution on conditioning properties of cationic cellulosic polymers in shampoo systems)」(Journal of Cosmetic Science, volume 55, pages S195 - S205 (2004)) と題する参考文献において、T . V . D r o v e t s k a y a らは、セルロース骨格上へのジメチルドデシルアンモニウム基の接合により、疎水性特性を有する四級化ヒドロキシエチルセルロースポリマーを開示している。この生成物は、ポリマー S L (Polymer S L) (登録商標) として商業的に知られている。カチオン置換は、トリメチルアンモニウム接合によって達成される。

【0006】

ポリマー S L (Polymer S L) (登録商標) において、カチオン置換の程度は、0.2 として固定されており、このことは 5 つのアンヒドログルコース単位のうちの 1 つが、四級化接合を含むことを意味している。修飾カチオンのこの値は、1 % 窒素に相当する。カチオン接合のこのレベルのセルロース骨格に対する反復単位分子量は約 300 なので、この物質はグラムあたり 0.7 ミリ当量のカチオン電荷密度を有する。本発明のポリマーは、2 meq / g、好ましくは 2.5 meq / g、より好ましくは 4 meq / g の電荷密度を持つ。

【0007】

中国科学院 (Chinese Academy of Sciences) の Z h a o らは、Journal of Applied Polymer Sciences, Volume 84, pp 335 - 342 (2002) において「ポリ (ジアルキルジメチル塩化アンモニウム - ビニルトリメトキシシラン) およびポリ (ジアリルジメチル塩化アンモニウム - アクリルアミド - ビニルトリメトキシシラン) の合成と凝結特性 (Synthesis and Flocculation Properties of Poly (dialkyl dimethyl ammonium chloride - vinyl - trimethoxysilane) and poly (diallyl dimethyl ammonium chloride - acrylamide - vinyl trimethoxysilane)) と題する論文を発表した。

【0008】

Z h a o は、水処理のための凝集剤としてのポリマーの使用を開示している。ポリマーは、高レベルでは不溶性につながると考えられているので、比較的に低レベルの疎水物質が使用される (我々が 10 モル % 以上を使用する発明のこれらと比較して 10 モル % 未満)。Z h a o は、パーソナルケア組成物における疎水的修飾カチオンポリマーの使用についてさらに教示または示唆しておらず、水処理のための凝集剤についてのみ関与している。クレンジング用界面活性剤 (少なくとも 5 % の界面活性剤を含む) および / または有益

10

20

30

40

50

剤（例えば、光学的修飾粒子、またはエマルジョン）を含むパーソナル洗浄組成物または修飾カチオン性ポリマーが粒子の沈着を高めたこと（特定の陰イオン活性剤の非存在下においても）について開示していない。

# 【発明の開示】

## 【0009】

### 発明の要旨

思いがけず、出願人は、グラムあたり約2ミリ当量を上回る電荷密度を有する新規な疎水的修飾カチオンポリマーを発見している。この新規なポリマーは、例えば、少なくとも約5%の界面活性剤を含むパーソナルケアクレンジング組成物における有益剤の沈着を高めるために使用することができる。

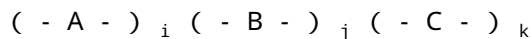
10

## 【0010】

一実施形態において、本発明は、少なくとも特定の電荷密度の新規の疎水的修飾カチオンポリマー（すなわち、少なくとも10mol%で修飾した）を含む。

## 【0011】

これらのポリマーは、一般構造



[式中、モノマーAは、pH範囲4から10におよぶ1つまたは複数のカチオン電荷を有すると定義されたカチオン反復単位を表し；モノマーBは、疎水性骨格または疎水性ペンダント基を有することのいずれかから成る（いずれの場合も3から20個のC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルキレン（好ましくはメチレン）基、および1から3個のC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルキル（好ましくはメチル）基から成る）無電荷の水不溶性（水不溶性とは、0.1%未満の水に対する溶解性を有することを意味する。）反復単位を表し；モノマーCは、全体的なポリマー特性を修飾させるために選択された反復単位を表し；指数i、jおよびkは、それぞれのモノマー単位がポリマー鎖において繰り返される回数を表し、ただし、j/i比は約0.1から約0.4であり、k/i比は約0.0から約0.5である。]を有する水溶性（水溶性とは、0.1%を超える水に対する溶解性を有することを意味する。）ターポリマーを含む。

20

## 【0012】

第2の実施形態において、本発明は、

(1) 0.5から85重量%、好ましくは5から75重量%のクレンジング用界面活性剤（すなわち、洗浄力をもたらす界面活性剤）；

30

(2) 0.1から10重量%、好ましくは1から9重量%の有益剤；および

(3) 本発明の本実施形態の組成物において、j/i比が広範囲であり得る（すなわち、0.1から0.4よりむしろ0.01から0.4）ことを除き、上記の0.01から5重量%、好ましくは0.05から3重量%の水溶性ターポリマーを含むパーソナルケアクレンジング組成物を含む。

## 【0013】

これらおよび他の態様、特徴ならびに効果は、以下の詳細な記述および添付の請求項を読むことにより当業者に明らかとなる。疑いを避けるために、本発明の一態様のいずれの特徴も、本発明の他のあらゆる態様において利用することができる。以下に記載に示した例は、本発明を明らかにすることを意図するもので、それ自体がこれらの例に本発明を制限することを意図するものではないことに留意する必要がある。実験例における以外、または特に明記しない限り、本明細書に使用されている成分または反応条件の量を表すすべての数は、すべての場合において、「約」という用語によって改められるものと理解される。同様に、すべてのパーセンテージは、特に明記しない限り、総組成物の重量/重量パーセンテージである。「xからyまで」の形式で表される数の範囲は、xおよびyを含むものと理解される。特殊な特徴として、複数の好ましい範囲が「xからyまで」の形式で記載される場合、異なるエンドポイントを合わせたすべての範囲も企図されることが理解される。「含む」という用語が本明細書または請求項で使用される場合、特に列挙されていないいかなる用語、ステップまたは特徴も除外することを意図するものではない。すべ

40

50

ての温度は、特記しない限り、摂氏温度（ ）である。すべての測定は、特記しない限り、国際単位である。引用したすべての文書は、関連部分において、参照することにより本明細書に取り入れる。

#### 【 0 0 1 4 】

##### 発明の詳細な説明

本発明は、例えば、組成物における有益剤の沈着を高めるために、十分に大きな電荷密度（グラムあたり 3 ミリグラム当量の電荷密度を有するコモノマー A および / またはグラムあたり > 2 . 0、好ましくは > 2 . 5 ミリグラム当量の電荷密度を有する全体のポリマーによって規定される。）および十分な疎水性修飾（等価アルカン炭素数（E A C N）が 4 であり、モノマー A に対するモノマー B の比率（j / i 比）が約 0 . 1 から約 0 . 4 までの範囲内にあるような値で存在している、ペンダント基を有するコポリマー B によって規定される。）の両方を有する新規なカチオン性ポリマーに関する。得られたポリマーは、依然として水溶性でなければならないことに留意することが大切である。

#### 【 0 0 1 5 】

上記の定義のような新規な疎水的修飾カチオンは、薬剤の沈着を高めるために、有益剤と（これらがアニオン性界面活性剤と共に調合されているかどうかとは無関係に）直接相互作用できると信じられている。出願人の知る限りでは、以前の技術は、アニオン性界面活性剤と相互作用させ、粒子沈着を助けるためにカチオン性ポリマーの使用を企図しているまたは粒子沈着を高めるために有益剤粒子自体の疎水性修飾を企図しているが、以前の技術は、高い電荷密度のカチオン性ポリマーを直接修飾させることを決して企図していないまたは有益剤沈着（例えば、パーソナル組成物において）に対するそのようなポリマーの影響について記載していない。

#### 【 0 0 1 6 】

別の実施形態において、本発明は、修飾カチオン性ポリマーを含むパーソナルケア組成物に関し、唯一異なることは、A モノマーに対する B の比が 0 . 0 1 から 0 . 4 の範囲内であるというような値で存在するものと定義されたこれらの組成において、ポリマーが疎水性修飾を有することである。

#### 【 0 0 1 7 】

この点に関して、本発明のポリマーは、クレンジング組成物に使用することができる（すなわち、少なくとも約 5 % の界面活性剤を含み、さらに上記のカチオン性ポリマー（モノマー A に対する B の比率が広範囲である。）および沈着する有益剤の両方を含む組成物）。

#### 【 0 0 1 8 】

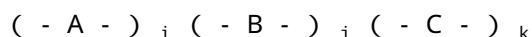
また、本発明は、有益剤の沈着を高める方法に関し、特に、少なくとも約 5 % の界面活性剤、有益剤および定義されたカチオン性ポリマーを含む組成を調合することを含む光学的有益性を提供する方法に関する。

#### 【 0 0 1 9 】

本発明は、特に以下に説明される。

#### 【 0 0 2 0 】

より具体的には、本発明は、一般構造



[ 式中、コモノマー A は、4 から 10 の pH で測定したとき 1 つまたは複数のカチオン電荷を有するカチオン反復単位であり；

コモノマー B は、コモノマー骨格の一部であるまたはこの骨格に結合しているペンダント基である少なくとも 1 つの疎水性部分（この疎水性部分は、ペンダント基の等価アルカン炭素数（E A C N）が 4 であるように、3 から 20 個の C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>、好ましくは C<sub>1</sub> アルキレン基および 1 から 3 個の C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>、好ましくは C<sub>1</sub> アルキル基を含むと定義される。）を含む無電荷の水不溶性（0 . 1 % 未満の水に対する溶解性を有する）反復単位であり；

コモノマー C は、ポリマー全体の溶解性を修飾する（好ましくはより水溶性にする）ため

に選択された反復単位であり；

i、j および k は、それぞれのモノマーがポリマーケームにおいて繰り返される回数を表し、ただし、 $j/i$  比は 0.1 から 0.4 であり（本発明の組成物で使用された場合、これは 0.01 から 0.4 の比率を有することを除く）、 $k/i$  比は 0.0 から 0.5 であり、 $i + j + k$  の合計は 100（MW 約 10,000）から 20,000（MW 約  $10^6$ ）の広範囲に入る。j を有する新規なターポリマーを含む。

【0021】

修飾カチオン性ポリマーが使用される可能性のある組成物において存在する可能性のある有益剤（例えば、粒子、エマルジョン）に対して、沈着化学（deposition chemistry）を提供するために（例えば、修飾カチオンと有益剤の相互作用を通して）、修飾カチオン性ポリマーが十分な電荷密度および疎水性修飾の両方を有することは、本発明の重要な態様である。

10

【0022】

したがって、好ましくは、モノマー A のカチオン電荷密度は、モノマー単位のグラムあたり電荷の 3 ミリ当量、より好ましくは 4 me g / g m、より好ましくは 5 me g / g m、およびさらに好ましくは 6 me g / g m であるべきであり、ならびに / または、全体のポリマー密度は、2、好ましくは 2.5 me g / g m ポリマーであるべきである。

【0023】

このポリマーは、好ましくは  $i + j + k$  に対する i（モノマー A を表す）の比率が全体のポリマーあたり 2、好ましくは 2.5 me g / g m の電荷密度をもたらすように選択される。

20

【0024】

また、このコポリマーは、好ましくは反復単位 B が少なくとも 4 つ、より好ましくは少なくとも 8 つ、最も好ましくは少なくとも 10 の E A C N を担持しているペンダント側鎖を有するように選択される。ペンダント鎖は、より高い E A C N 鎖が共重合することが困難であり、得られたコポリマーを水不溶性にさせられるので、上限として 18 未満の E A C N を持つ可能性がある。

【0025】

当量アルカン炭素数の概念は、L. C a s h の「二成分炭化水素混合物への低界面張力スケールリング則の適用（The application of low interfacial tension scaling rules to binary hydrocarbon mixtures）」Journal of Colloid and Interface Science, volume 59, pages 39 - 44, 1977 によって導入された。油の混合物と水の界面張力は、以下のように： $E A C N = X_A E A C N_A + X_B E A C N_B$ ）油混合物を説明するために E A C N を使用して、これらの著者らによって相互に関係付けられた。ここでは、 $X_A$  および  $X_B$  は、それぞれ油成分 A および B のモル比率であり、それぞれの油は個々の E A C N によって説明されている。この E A C N は、環状または非線形油において同定可能な最長の線形部分の炭素数として順番に説明されている。E A C N 概念は、線形および非線形油を、水とのこれらの相互作用に関して比較するための都合よい方法である。

30

40

【0026】

i に対する j の比率が約 0.1 から約 0.4 の範囲になるというように、コポリマーはさらに好ましく選択され、B の性質が選択される（得られたポリマーは、引き続き水溶性でなければならないことを念頭に置く必要がある。）。重ねて、この比率は、本発明のこの第 2 の実施形態の組成物で使用される場合、より広範囲の 0.01 から 0.4 である。

【0027】

コポリマーはさらに、反復 C 単位を単位 B と部分的に置き換えてポリマーをより水溶性にするように選択することができる。

【0028】

50

好ましい実施形態において、 $i + j + k$ の合計は、10, 000から2, 000, 000の範囲の分子量を有するポリマーに対応する。

#### 【0029】

記載のように、モノマーCは任意であり（コモノマー（co-monomer）Bを通してつくられる疎水性によって水溶性を制御する。）、一実施形態において、 $k/i$ 比は事実上ゼロであり得る。他の好ましい実施形態において、Cはアミン官能基を有するために選択する。アミン官能基は、皮膚上のペプチド/アミノ酸とのペプチド結合/ペプチド結合を促進し、その結果、実質性を改善することが信じられている。

#### 【0030】

反復単位Aに対応するカチオン性モノマーを、例えば2-アクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド（AETAC）、メタクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド（METAC）、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド（DMAAC）、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド（APTAC）、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド（MAPTAC）およびメチル四級化ビニルイミダゾールを含むリストから選択することができる。

#### 【0031】

下記の反復単位Bに対応する疎水性モノマーは、例えば、n-ドデシルメタクリルアミド（DMA）、n-（n-オクタデシル）アクリルアミド（ODA）およびn-タート-オクチルアクリルアミド（tOA）などを含むリストから選択することができる。これらモノマー上のペンダント基のEACNは、DMA = 12、ODA = 8およびtOA = 4である。

#### 【0032】

下記の反復単位Cに対応するモノマーは、アルコールに加えて、アミドおよびイミドを含む第一、第二または第三アミン官能基を含む水溶性モノマーのいずれかから選択することができる。このようなモノマーは、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、アクリルグリシニアミド、メタアクリルグリシニアミド、ビニルオキサゾリドン、ビニルメチルオキサゾリドン、ビニルピロリドンおよびビニルアルコールを含む。

#### 【0033】

第2の実施形態において、本発明のポリマーは、本発明の新規なコポリマーが、有益剤（例えば、光学的有益剤粒子）の沈着を高めるパーソナルケア組成（例、バー、液、クリームなど）、特にすすぎ落としパーソナル洗浄組成物（例えばバー、液）において使用することができる。前記組成物の例は、

（1）0.5から85重量%、好ましくは3から80重量%、より好ましくは5から75重量%のクレンジング用界面活性剤（すなわち、洗浄力を提供する界面活性剤）；

（2）0.1から10重量%、好ましくは1から9重量%の有益剤；および

（3）上記の構造および上記の定義のような構造を有する、0.01から5重量%、好ましくは0.05から3重量%の水溶性（水溶性は、0.1%を超える水に対する溶解性を有することを意味する。）ターポリマーである。

#### 【0034】

##### 界面活性剤

界面活性剤は、明白に当技術分野で公知であるように、数千ものアニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、双性イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤および混合物のいずれかであり得る。

#### 【0035】

アニオン性界面活性剤は、脂肪族硫酸塩、脂肪族スルホン酸塩（例えば、 $C_8 - C_{22}$ スルホン酸塩または二スルホン酸塩）、芳香族スルホン酸塩（例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩）、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルおよびアシルタウリン酸塩、アルキルおよびアシルサルコシン酸塩、スルホ酢酸塩、アルキルリン酸塩、カルボン酸塩、イセチオン酸塩などを含むが、これらに必ず限定されるものではない。

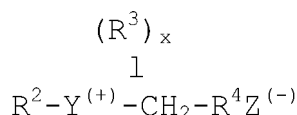
## 【 0 0 3 6 】

双性イオン性および両性界面活性剤

双性イオン性界面活性剤は、脂肪族基が直鎖または分枝鎖であってもよい、脂肪族置換基のうちの1つが約8から約18個までの炭素原子を含み、1つが陰イオン基（例えば、カルボキシ、スルホン酸塩、硫酸塩、リン酸塩またはホスホネート）を含む脂肪族四級アンモニウム、ホスホニウムおよびスルホニウム化合物の誘導体として広く述べることができる双性イオン性界面活性剤によって例示される。次式が、これら化合物の一般式である

## 【 0 0 3 7 】

## 【 化 1 】



10

[ 式中、 $R^2$  は、約8から約18個までの炭素原子、0から約10個までの酸化エチレン部分および0から約1個までのグリセリル部分のアルキル、アルケニルまたはヒドロキシアルキル基を含み； $Y$  は、窒素、リンおよびイオウ原子から成る群から選択され； $R^3$  は、約1から約3個の炭素原子を含むアルキルまたはモノヒドロキシアルキル基であり； $X$  は、 $Y$  がイオウ原子である場合1であり、 $Y$  が窒素またはリン原子である場合2であり（ $X$  が2である場合、 $R^3$  基は2つの異なる結合によって $Y$  に結合することに留意する。）； $R^4$  は、約1から約4個までの炭素原子のアルキレンまたはヒドロキシアルキレンであり、 $Z$  は、カルボン酸、スルホン酸、硫酸、ホスホン酸およびリン酸基から成る群から選択される基である。 ]。

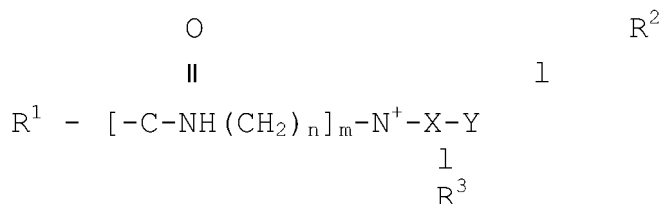
20

## 【 0 0 3 8 】

本発明で使用することができる両性界面活性剤は、少なくとも1つの酸性基を含む。これはカルボン酸またはスルホン酸基であり得る。これらは四級窒素を含み、したがって、四級アミド酸である。これらは、一般に7から18個の炭素原子のアルキルまたはアルケニル基を含むはずである。通常、これらは、総体的に以下の構造式に従う

## 【 0 0 3 9 】

## 【 化 2 】



30

( 式中、 $R^1$  は、7から18個の炭素原子のアルキルまたはアルケニルであり； $R^2$  および $R^3$  は、互いに独立に1から3個の炭素原子のアルキル、ヒドロキシアルキルまたはカルボキシアルキルであり； $n$  は、2から4であり； $m$  は、0から1であり； $X$  は、ヒドロキシルで場合によって置換された1から3個の炭素原子のアルキレンであり、 $Y$  は、 $-CO_2-$  または $-SO_3-$  である。 )。

40

## 【 0 0 4 0 】

非イオン性界面活性剤

特に、使用することができる非イオン性物質は、例えば、アルキレンオキシドと共に、特に酸化エチレン単独、または酸化プロピレンと共にかのいずれかで、脂肪族アルコール、酸、アミドまたはアルキルフェノールなどの疎水性基および反応性水素原子を有する化

50



合物の反応生成物を含む。特定の非イオン性界面活性剤化合物は、アルキル ( $C_6 - C_{22}$ ) フェノール - 酸化エチレン縮合物、脂肪族 ( $C_8 - C_{18}$ ) 第一級または第二級、直鎖または分枝のアルコールと酸化エチレンの縮合物、および酸化プロピレンとエチレンジアミンの反応生成物と酸化エチレンの縮合によって得られた生成物である。他のいわゆる非イオン性界面活性剤化合物は、長鎖第三級アミン酸化物、長鎖第三級ホスフィン酸化物およびジアルキルスルホキシドを含む。

【0041】

また、非イオン物質は、多糖類アミドなどの糖アミドであり得る。具体的には、界面活性剤は、Auらによる米国特許第5389279号に記載のラクトビオンアミドのうちの1つであるか(参照することにより本明細書に取り入れる。)、またはKelkenbergによる特許第5009814号に記載の糖アミドのうちの1つでもよい(参照することによりここに取り入れる。)

10

【0042】

使用することができる他の界面活性剤は、Parran Jr.による米国特許第3723325号に記載されており、さらにLenadoによる米国特許第4565647号に記載されたアルキル多糖非イオン性界面活性剤でもよい(これら両方とも参照することによりここに取り入れる。)

【0043】

実際、本発明の新規なポリマーは、調合を柔軟にするであろう。すなわち、例えば、高い電荷密度の修飾カチオンは、カチオン性ポリマー/アニオン性界面活性剤沈着系を必要とするより、むしろ、沈着系を形成するために有益剤と相互作用するため、沈着系は、アニオン性界面活性剤の使用に依存しない。次に、このことは、一般によりきつい(皮膚によりきつい)アニオン性界面活性剤に依存するよりは、むしろ、極めてマイルドな界面活性剤を使用することを可能にする。

20

【0044】

有益剤

原則として、有益剤は、疎水的修飾カチオン性ポリマーと反応する負に帯電した部分であり得る。これは、例えば、シリコンまたは油のエマルジョンを含み得る。

【0045】

好ましい実施形態において、有益剤は、無色および有色の有機物および無機物から選択することができる光学的修飾剤である。

30

【0046】

これらの物質の中で、使用できるものは、酸化チタン、酸化亜鉛、着色酸化鉄、酸化クロム/水酸化物/水和物、アルミナ、シリカ、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、ケイ酸塩、天然/アルカロイド(誘導体を含む)ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ウルトラマリン、アルカリ土属炭酸塩などの、有機顔料、無機顔料、ポリマーおよび充填剤を含む。これらの物質は、タルク、絹雲母、雲母、合成雲母、有機および無機分子で被覆された板状基質、オキシ塩化ビスマス、硫酸バリウムなどの板状物質であり得る。粒子は、いくつかの物質(色素、レーキ、トナーなど)から成り得る。レーキは、例えば、固体への結合を助ける水酸化アルミニウムによる色素である。色は、蛍光、吸収またはイリデセンス(iridescence)を通して発生させることができる。すなわち、修飾物質の色は、例えば、化学的手段よりむしろ、光学的手段を通して発生される。

40

【0047】

本発明の他の実施形態において、本発明は、本発明の新規な疎水的修飾ポリマーを使用して、粒子、特に光学的な修飾粒子の沈着を高める方法に関する。

【0048】

実施例

本発明の重合プロセスは、以下に記載のように示すことができる。

【0049】

疎水的修飾カチオンポリマーは、アルコール溶媒中でXモルのカチオン性モノマーをY

50

モルの疎水性モノマーと共重合させることによって合成する。ここで、つぎに画分  $X/(X+Y)$  および  $Y/(X+Y)$  は、それぞれ、供給材料のモル画分のカチオン性および疎水性モノマーを示す。アルコール溶媒は、カチオン性および疎水性モノマーの両方に対する良好な溶媒であるように選択されたエタノールおよびメタノールの混合物であり、使用されたカチオン性モノマーが濃縮水溶液として加えられたという事実によって、5 - 20 % w/w の水を含んでいた。モノマーおよび溶媒を、丸底フラスコに加え、溶液を、窒素を30分間除去することによって脱気した。ここで、ポリメリゼーションを、イニシエーターを加え、加熱マントルおよび水冷凝縮器を使用して還流させながら加熱することによって、開始した。イニシエーターは、モノマー100グラムあたり0.01 - 0.5グラムのレベルで使用し、イニシエーターの半減期およびポリメリゼーションの全時間によって、等しく間隔を置いて漸増的に添加した。ポリメリゼーション終了後、反応混合物の容量を、窒素気流下のアルコールの蒸発により約1/2に減らし、次に水で希釈した。無反応のモノマー、イニシエーターおよび溶媒を、3,500分子量カットオフのSpectra/Por（登録商標）透析膜を使用して、蒸留/脱イオン水に対して反応混合物を透析することによって除去した。次に、微細粉末としてのコポリマーを残すために、水を、凍結乾燥により除去した。実際の生成物のコポリマー組成物を、 $D_2O$  溶液の $^1H$  NMRスペクトロスコピーにより測定した。

#### 【0050】

接触角試験を使用した沈着の測定

ガラスに対する水の接触角の修飾：ガラスの顕微鏡用スライドを、高温の70%硝酸に15分間浸漬することによって洗浄し、次に蒸留脱イオン水で広範にすすぎ、水に対して0の接触角を有する基質を得る。次に、スライドを、試験するポリマーの0.1%水溶液中で60秒間浸漬する。浸漬に続いて、スライドを溶液から取り出し、流れている蒸留脱イオン水中で各面ごとに10秒間すすぐ。このすすぎのプロトコルを、合計3サイクル繰り返し、次にスライドを、光学的特性吸収ワイパー（optical quality absorbent wiper）で拭き取る。次に、スライドを、レームハート（Rame Hart）接触角ゴニオメーターに取り付け、マイクロシリンジを使用して水滴を付ける。水滴がガラス基質に対して作る接触角を、角度スケールを背にして顕微鏡で読み取る。測定ごとに基質の異なる部分上の新しい水滴を使用して、測定を5つの水滴で繰り返した。次いで、平均値を報告する。

#### 【実施例】

#### 【0051】

実施例1 - 5：さまざまなビニルポリマーの調製

（実施例1）

ジメチルジアリルアンモニウムクロライド（DMDAAC）/N-タート-オクチルアクリルアミド（tOA）のモル比90/10の供給

50mLの三口フラスコに、45ミリモルのDMDAAC（MW161.6、11.19gの、65%水溶液）および5ミリモルのtOA（MW183.3、0.9165gをメタノール10mLに溶解）を加えた。さらに、溶媒の沸点を上げるために4%エタノールを含む、メタノール10mLを加えた（MeOHのBP=60 およびEtOHのBP=76）。フラスコを、凝縮器に取り付け、乾燥窒素で30分間バージした。次に、加熱マントルを使用し、混合物を加熱還流した（68）。使用したイニシエーターは、モノマーを基にして0.3% w/wの濃度でMeOHに溶解した2,2'-アゾビスイソブチロニトリルであった。この場合、36.3mg（ $0.003 \times (11.19 + 0.9165)$ ）を、メタノール10mLに溶解し、7時間ごとに同じ一定分量で還流している混合物に加えた。反応を72時間後に終了させ、生成物を上記のように単離した。最終生成物のコモノマーのモル比を、 $^1H$  NMRで測定し、86/14 DMDAAC/tOAであった。

#### 【0052】

（実施例2）

ジメチルジアリルアンモニウムクロライド (DMDAAC) / N - タート - オクチルアクリルアミド (tOA) のモル比 88 / 12 の供給

50 mL の三口フラスコに、44 ミリモルの DMDAAC (MW 161.6、10.95 g の、65 % 水溶液) および 6 ミリモルの tOA (MW 183.3、1.0974 g をメタノール 10 mL に溶解) を加えた。さらに、溶媒の沸点を上げるために 4 % エタノールを含む、メタノール 10 mL を加えた (MeOH の BP = 60 および EtOH の BP = 76)。フラスコを、凝縮器に取り付け、乾燥窒素で 30 分間バージした。次に、加熱マントルを使用し、混合物を加熱還流した (68)。使用したイニシエーターは、モノマーを基にして 0.25 % w/w の濃度で MeOH に溶解した 2,2 アゾビスイソブチロニトリルであった。この場合、30 mg ( $0.0025 \times (10.95 + 1.0974)$ ) を、メタノール 10 mL に溶解し、7 時間ごとに同じ一定分量で還流している混合物に加えた。反応を 72 時間後に終了させ、生成物を上記のように単離した。最終生成物のモノマーのモル比を、 $^1\text{H}$  NMR で測定し、81 / 19 DMDAAC / tOA であった。

10

#### 【0053】

##### (実施例 3)

ジメチルジアリルアンモニウムクロライド (DMDAAC) / N - タート - オクチルアクリルアミド (tOA) のモル比 85 / 15 の供給

50 mL の三口フラスコに、42.5 ミリモルの DMDAAC (MW 161.6、10.56 g の、65 % 水溶液) および 7.5 ミリモルの tOA (MW 183.3、1.375 g をメタノール 10 mL に溶解) を加えた。さらに、溶媒の沸点を上げるために 4 % エタノールを含む、メタノール 10 mL を加えた (MeOH の BP = 60 および EtOH の BP = 76)。フラスコを、凝縮器に取り付け、乾燥窒素で 30 分間バージした。次に、加熱マントルを使用し、混合物を加熱還流した (68)。使用したイニシエーターは、モノマーを基にして 0.3 % w/w の濃度で MeOH に溶解した 2,2 アゾビスイソブチロニトリルであった。この場合、36 mg ( $0.003 \times (10.56 + 1.375)$ ) を、メタノール 10 mL に溶解し、7 時間ごとに同じ一定分量で還流している混合物に加えた。反応を 72 時間後に終了させ、生成物を上記のように単離した。最終生成物のモノマーのモル比を、 $^1\text{H}$  NMR で測定し、80 / 20 DMDAAC / tOA であった。

20

30

#### 【0054】

##### (実施例 4)

ジメチルジアリルアンモニウムクロライド (DMDAAC) / N - タート - オクチルアクリルアミド (tOA) のモル比 80 / 20 の供給

50 mL の三口フラスコに、40 ミリモルの DMDAAC (MW 161.6、9.945 g の 65 % 水溶液) および 10 ミリモルの tOA (MW 183.3、1.833 g をメタノール 10 mL に溶解) を加えた。さらに、溶媒の沸点を上げるために 4 % エタノールを含む、メタノール 10 mL を加えた (MeOH の BP = 60 および EtOH の BP = 76)。フラスコを、凝縮器に取り付け、乾燥窒素で 30 分間バージした。次に、加熱マントルを使用し、混合物を加熱還流した (68)。使用したイニシエーターは、モノマーを基にして 0.3 % w/w の濃度で MeOH に溶解した 2,2 アゾビスイソブチロニトリルであった。この場合、35.3 mg ( $0.003 \times (9.945 + 1.833)$ ) を、メタノール 10 mL に溶解し、7 時間ごとに同じ一定分量で還流している混合物に加えた。反応を 72 時間後に終了させ、生成物を上記のように単離した。最終生成物のモノマーのモル比を、 $^1\text{H}$  NMR で測定し、70 / 30 DMDAAC / tOA であった。

40

#### 【0055】

##### (実施例 5)

2 - アクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド (AETAC) / n - デシルメタクリルアミド (DMA) のモル比 90 / 10 の供給

50

50 mLの三口フラスコに、45ミリモルのAETAC (MW 193.6、10.89 gの、80%水溶液)および5ミリモルのDMA (MW 253.4、1.267 gをメタノール10 mLに溶解)を加えた。さらに、エタノール10 mLを加え(EtOHのBP = 76)、フラスコを、凝縮器に取り付け、乾燥窒素で30分間パージした。次に、加熱マントルを使用し、混合物を加熱還流した(76)。使用したイニシエーターは、モノマーを基にして0.3% w/wの濃度でエタノールに溶解した2,2アゾビスイソブチロニトリルであった。この場合、36.5 mg ( $0.003 \times (10.89 + 1.267)$ )を、エタノール10 mLに溶解し、7時間ごとに同じ一定分量で還流している混合物に加えた。反応を72時間後に終了させ、生成物を上記のように単離した。最終生成物のモノマーのモル比を、 $^1\text{H}$  NMRで測定し、89/11 AETAC/DMAであった。

10

#### 【0056】

また、上記で合成された実施例1-5のビニルポリマーに加えて、一連の疎水的修飾ヒドロキシエチルセルロースポリマーを、サンプルとしてアメルコル社(Amerchol Corporation)(ダウ社(Dow Company)の子会社)より入手した。ソフトキャット(SoftCAT)ポリマーSK-M(登録商標)と命名された物質は、トリメチルアンモニウム基と置換されている、高粘度の四級化ヒドロキシエチルセルロースポリマーと記載されていた。この物質の窒素の重量パーセントは、1.1%と測定されており、アンヒドログルコース環あたり平均2.5モルの酸化エチレンを想定すると、カチオン電荷密度がグラムあたり0.8ミリ当量で、カチオン置換の程度は0.22であると推定することができる。疎水的修飾ヒドロキシエチルセルロースは、窒素重量パーセンテージが1.0%のSK-MH(登録商標)として提供され、その結果として、同程度の置換およびグラムあたり0.7ミリ当量の電荷密度を有した。また、製造業者によれば、ソフトキャットSK-MH(登録商標)は、低レベルのジメチルドデシルアンモニウム置換を含む。出願人は、 $^1\text{H}$  NMRを使用して、このポリマーへの疎水性荷重(hydrophobic loading)の程度が100のアンヒドログルコース環あたり2つの(2)疎水性単位に対応すると推定した。両方の物質は水溶性であるが、水の粘度を増加させることに両方とも非常に有効である。

20

#### 【0057】

沈着の実施例 - 接触角試験

30

皮膚有益剤の沈着を改善するための本発明を構成するコポリマーの能力を、上記のプロトコールに記載の接触角試験を使用して示した。

#### 【0058】

沈着の実施例 - 接触角試験

皮膚有益剤の沈着を改善するための本発明を構成するコポリマーの能力を、上記のプロトコールに記載の接触角試験を使用して示した。

#### 【0059】

接触試験の結果を、以下の表1に記載する。

#### 【0060】

## 【表 1】

表 I. ポリマー処理したガラススライド上の水滴の接触角

処理に使用したポリマー (モノマー供給比率)	接触角、角度 (平均)
メルコート(MERQUAT) 100 *(比較)	13.2 ± 2.0
実施例1 (90/10 比)	20.4 ± 2.0
実施例2 (88/12 比)	27.4 ± 3.0
実施例3 (85/15 比)	30.4 ± 3.0
実施例5 (90/10 比)	18.5 ± 2.0
SK-M (比較)	17.5 ± 2.0
SK-MH	21.8 ± 2.0

\*メルコート100は、ナルコ社 (Nalco Corp.) により製造されたジメチルジ  
アリルアンモニウムクロライド (DMDAAC) の分子量200,000のホモポリマー  
である。

## 【0061】

表 I の結果は、連続的により疎水的に修飾されたポリマーが (実施例 1 2 3)、ガ  
ラス表面上の水の接触角を、進行的により大きく増加させる傾向を有することを示してい  
る。このような増加は、ガラス表面を疎水性にしているポリマーと一致している。それで  
もなお、SK-MHのわずかに疎水性の特性は、SK-Mに対して、接触角を増加させる  
同様な傾向を示す。

## 【0062】

沈着の実施例 - 光学値の変化

本発明のポリマーを、以下の組成に相当するビューティーバー (beauty bar  
) に取り入れた。

## 【0063】

10

20

30

【表 2】

実施例	6	7	8	9	10
組成					
ラウリン酸ナトリウム	15	15	15	15	15
ドデシル硫酸ナトリウム	2	2	2	2	2
スクロース	45	45	45	45	45
マルトデキストリン	15	15	15	15	15
TCMポリマー (チタンコート雲母)	5	5	5	5	5
メルコート100* (比較)	0.4				
実施例1のポリマー(90:10 DMDAAC/IOA)		0.4			
実施例3のポリマー(85:15 DMDAAC/IOA)			0.4		
SK-M (比較)				0.4	
SK-MH					0.4
比較するための水					

\*メルコート100は、ナルコ社 (Nalco Corp.) により製造されたジメチルジアリルアンモニウムクロライド (DMDAAC) の分子量200,000のホモポリマーである。

## 【0064】

これらバーのチタンコート雲母 (TCM) 粒子のブタの皮膚への沈着を、以下のように要約することができるプロトコールにより測定した。ブタの皮膚を、3 - 5月齢のメスの背中の黒い皮膚を部分的に剪毛し、1.5mmに皮膚を薄く切ることによって得た。皮膚片ごとに、1" x 3" を測定し、光沢のあるカードに貼り付けた。約100mLの容量の泡を、水道水を流しながら、バーを湿らし、こすることによって集めた。泡をブタの皮膚片に移し、60秒間作用させた後、水道水を流しながら、30秒間すすいだ。皮膚を1時間乾燥させた後、皮膚の反射の変化を光沢計 (ノボ - グロス統計グロスメーター (Novo - Gloss Statistical Gloss Meter)) で読み取った。

## 【0065】

【表 3】

表 I I. 泡で処理した皮膚サンプルの反射。

処理に使用したポリマー	反射値における% 変化 (平均)	デルタL
実施例6 (比較)	85	1.8
実施例7	93	4.8
実施例8	120	10.6
実施例9 (比較)	24	0.2
実施例10	66	5.1

## 【0066】

より疎水的に修飾されたポリマー (実施例7および8と比較上の実施例6) で報告され

た高い反射レベルは、修飾がバーからの粒子沈着レベルを増加させるために役立つことを示している。同様に、実施例 10 は、比較上の実施例 9 に対して有益性を示している。

## フロントページの続き

- (74)代理人 100137213  
弁理士 安藤 健司
- (74)代理人 100143823  
弁理士 市川 英彦
- (74)代理人 100151448  
弁理士 青木 孝博
- (74)代理人 230105223  
弁護士 城山 康文
- (74)代理人 110001173  
特許業務法人川口国際特許事務所
- (72)発明者 カーナリ, ジョーゼフ・オレステ  
アメリカ合衆国、コネチカット・06611、トランブル、メリット・ブルバード・40、ユニ  
リーバー・ホーム・アンド・パーソナル・ケア・ユー・エス・エイ
- (72)発明者 シヤー, プラビン  
アメリカ合衆国、コネチカット・06611、トランブル、メリット・ブルバード・40、ユニ  
リーバー・ホーム・アンド・パーソナル・ケア・ユー・エス・エイ
- (72)発明者 ボロンカ, ジヤツク  
アメリカ合衆国、コネチカット・06611、トランブル、メリット・ブルバード・40、ユニ  
リーバー・ホーム・アンド・パーソナル・ケア・ユー・エス・エイ
- (72)発明者 マデイソン, スティーブン・アラン  
アメリカ合衆国、コネチカット・06611、トランブル、メリット・ブルバード・40、コノ  
ブコ・インコーポレイテッド・ドワーニング・ビジネス・アズ・ユニリーバー

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特表2005-511726(JP, A)  
特表2005-539051(JP, A)  
特表2005-504822(JP, A)  
特表2002-512176(JP, A)  
特表平08-511272(JP, A)  
特表2007-530610(JP, A)  
特表2007-530608(JP, A)  
特開平11-255622(JP, A)  
特表2006-512471(JP, A)  
特表平10-511422(JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61K 8/81  
A61Q 19/10  
C11D 3/37  
C08F 12/00-34/04  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)