

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3606490号
(P3606490)

(45) 発行日 平成17年1月5日(2005.1.5)

(24) 登録日 平成16年10月15日(2004.10.15)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 8 F 283/12

C O 8 F 283/12

A 6 1 K 7/11

A 6 1 K 7/11

C O 8 L 51/08

C O 8 L 51/08

C O 8 L 83/04

C O 8 L 83/04

請求項の数 2 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願平8-90159
 (22) 出願日 平成8年3月18日(1996.3.18)
 (65) 公開番号 特開平9-249722
 (43) 公開日 平成9年9月22日(1997.9.22)
 審査請求日 平成15年3月18日(2003.3.18)

(73) 特許権者 000166683
 互応化学工業株式会社
 京都府宇治市伊勢田町井尻58番地
 (74) 代理人 100080126
 弁理士 安藤 惇逸
 (72) 発明者 山本 浩司
 京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 互応
 化学工業株式会社内
 (72) 発明者 赤木 順一
 京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 互応
 化学工業株式会社内

審査官 中島 庸子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 整髪用樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) (a) 下記一般式(I)

【化1】



(式中、R₁は水素原子、メチル基又は -CH₂COOH 基を示す。) で表される単量体を
 10 ~ 40 重量%、(b) 一般式(II)

【化2】



(式中、 R_2 は水素原子又はメチル基、 R_3 は、少なくとも一つの水素が水酸基で置換されている炭素数2～4の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を示す。)で表される単量体を10～40重量%、(c)一般式(III)

【化3】



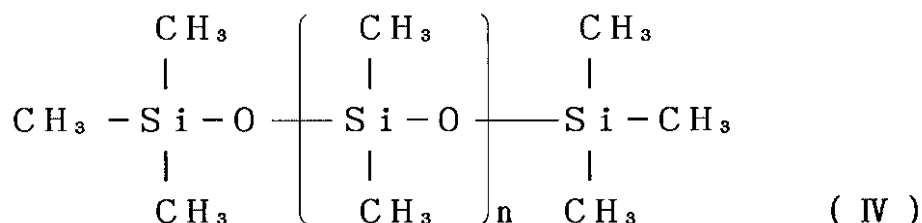
(式中、 R_4 は水素原子又はメチル基、 R_5 は炭素数1～4の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を示す。)で表される単量体を30～60重量%及び(d)その他の重合性ビニル単量体を0～30重量%含んでなる共単量体成分を、

(B)共単量体全量に対して1～50重量%のシリコン化合物及び(C)親水性溶媒の存在下、(D)ラジカル重合開始剤を用いて共重合させ、得られた重合体のカルボキシル基当量の50～95%を(E)有機及び/又は無機の塩基性化合物で中和してなる整髪用樹脂組成物。

【請求項2】

シリコン化合物が一般式(IV)

【化4】

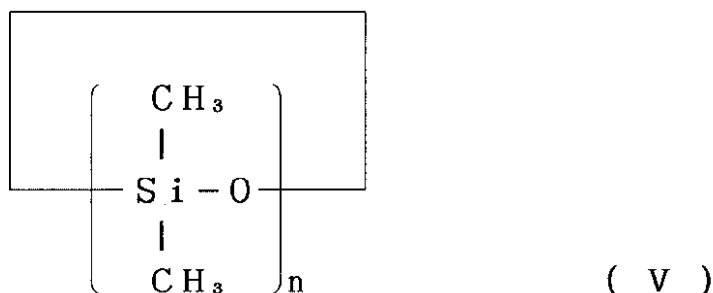


で表されるジメチルポリシロキサン、
一般式(V)

30

40

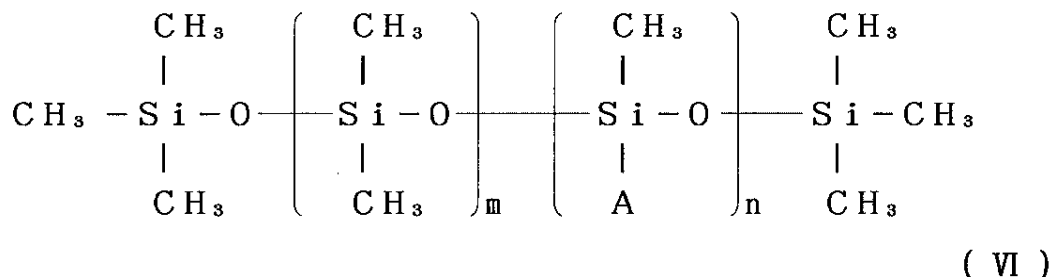
【化5】



10

で表される環状ジメチルポリシロキサン及び
一般式(VI)

【化6】



20

で表されるポリエーテル変性シリコーン

{一般式(I V) ~ (V I)中、AはC₃H₆O(C₂H₄O)_a(C₃H₆O)_bR₆に代表されるポリエーテル基であり、a、b、m、nは自然数、R₆は炭素数1~18の直鎖或は分岐鎖を有するアルキル基を表わす。}

からなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物である請求項1記載の整髪用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、整髪用樹脂組成物に関する。更に詳しくは、本発明は、シリコーン化合物の存在下にアクリル系単量体を重合させてなる重合体を含み、強い整髪力と共に艶、低粘着性及び平滑効果が持続すると共に、経時的安定性に優れた整髪用樹脂組成物に関する。

40

【0002】

【従来の技術】

従来の整髪剤に利用される樹脂組成物としては、ノニオン性のものではN-ビニルピロリドン若しくはN-ビニルピロリドンと酢酸ビニルとの共重合体が代表的なものであるが、耐湿性に乏しく毛髪の整髪力が長持ちしないという欠点があった。また、アニオン性のものとしては、マレイン酸とビニルメチルエーテルの共重合体のハーフエステル、アクリル樹脂アルカノールアミン液、或いは酢酸ビニル-クロトン酸-ネオデカン酸ビニル共重合体等が知られているが、これらのものは、整髪力においては優れているものの高い粘着性を有する点では満足の得られるものではなかった。更に、これら整髪用樹脂組成物において、整髪剤処方時に粘着性を低減するためにシリコーン化合物等を添加する効果もよく知

50

られているものの、形成するフィルムの表面に不均一にシリコン化合物が浮き出て艶をなくしたり、ひいてはシリコン化合物が揮発して効果が持続しないという問題がある。また、特開平5-43804号公報には、アニオン性重合体とアミノ基を含有するアルキルポリシロキサンを混合し、中和させて複合高分子を作る技術も開示されているが、樹脂の経時的安定性の面において課題を残している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、アニオン性の整髪用樹脂組成物の中でも特に整髪力の強いアクリル樹脂アルカノールアミン液に着目し、当該アクリル樹脂の強い整髪力及び形成されるフィルムの良好な艶と共に、シリコン化合物の性質である低粘着性と平滑効果を持ちながら、従来から問題となっている、整髪用樹脂組成物により形成されるフィルムの艶、低粘着性及び平滑効果の経時的変化を防止し、長期間にわたり安定な性質を示す新規な整髪用樹脂組成物を提供するものである。

10

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、アクリル系共単量体を溶液重合法により重合させてアクリル樹脂を製造する際、アクリル系単量体をシリコン化合物と親水性溶媒の存在下に一般に用いられるラジカル重合開始剤を用いて重合し、アクリル樹脂とシリコン化合物が安定に存在し得る複合体を形成させることによって、所期の目的を達成するものである。このような複合体は、アクリル樹脂液に後からシリコン化合物を混ぜ込むことで得られる混合物とは明らかに異なる性質のもので、例えば、曇点を示さなかったり、安定に水で希釈される等の本来シリコン化合物では得られなかった性質のものである。しかして、得られた本発明の整髪用樹脂組成物は、アクリル樹脂アルカノールアミン液の性質である強い整髪力及び形成されるフィルムの良好な艶を有すると共に、シリコン化合物による低粘着性と平滑効果を有し、更に、これらの均質な混合効果により艶、低粘着性及び平滑効果が持続して、経時的変化が低減されたものとなる。

20

【0005】

【発明の実施の形態】

即ち、本発明の整髪用樹脂組成物は、(A)(a)下記一般式(I)

【化7】



30

(式中、 R_1 は水素原子、メチル基又は $-CH_2COOH$ 基を示す。)で表される単量体を10~40重量%、(b)一般式(II)

【化8】



40

(式中、 R_2 は水素原子又はメチル基、 R_3 は、少なくとも一つの水素が水酸基で置換されている炭素数2~4の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を示す。)で表される単量体を10~40重量%、(c)一般式(III)

50

【化9】



(式中、 R_4 は水素原子又はメチル基、 R_5 は炭素数1～4の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を示す。)で表される単量体を30～60重量%及び(d)その他の重合性ビニル単量体を0～30重量%含んでなる共単量体成分を、

(B)共単量体全量に対して1～50重量%のシリコン化合物及び(C)親水性溶媒の存在下、(D)ラジカル重合開始剤を用いて共重合させ、得られた重合体のカルボキシル基当量の50～95%を(E)有機及び/又は無機の塩基性化合物で中和してなるものである。

【0006】

(A) 共単量体成分：

前記共単量体成分(A)中、一般式(I)で表わされる単量体(a)は、重合体中にカルボキシル基を導入し、これを塩基性化合物で中和することによりフィルムに水溶性を付与し、本発明の組成物の洗髪性を向上させるために配合される。単量体(a)の使用量は、重合に供せられる共単量体成分全量の内では10～40重量%でなければならず、好ましくは15～25重量%となるように調整される。単量体(a)の使用量が10重量%未満である場合には、得られる整髪用樹脂組成物によって形成されたフィルムの水溶性が低下し、洗髪時に容易に洗浄除去することが困難になり、また40重量%を越える場合には、得られる整髪用樹脂組成物によって形成されるフィルムの耐湿性が低下し、毛髪のセットが長持ちしない。特にこの使用量が15～25重量%のとき、水溶性と耐湿性のバランスがとれ、高湿下でのセット力を保ちつつ、洗髪時には容易に洗い落とすことができる。

【0007】

前記単量体(a)の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等が挙げられ、これらの単量体は単独又は併せて用いられる。

【0008】

前記一般式(II)で表わされる単量体(b)は、本発明の組成物を用いて整髪するときの平滑性及びくし通り等を向上させるために配合される。単量体(b)の使用量は、重合に供せられる共単量体成分全量の内では10～40重量%でなければならず、好ましくは15～25重量%となるように調整される。単量体(b)の使用量が10重量%未満である場合には、得られる組成物を用いて整髪する際、平滑性が不十分で毛髪が引っ掛かりやすく、また40重量%を越える場合には、重合させる場合に粘度が高くなりすぎ、重合容器からの取り出しが難しくなる。特にこの成分の使用量が15～25重量%のとき、平滑性と粘着性のバランスがとれ、整髪時に不快な粘着を生じず、滑らかなくし通りを付与することができる。

【0009】

前記単量体(b)の具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート及びグリセリルモノ(メタ)アクリレート等が挙げられ、これらの単量体は単独又は併せて用いられる。

【0010】

前記一般式(III)で表わされる単量体(c)は、主としてフィルムの強度を上げて毛髪のセット力を付与するために配合される。単量体(c)の使用量は、重合に供せられる共単量体成分全量の内では30～60重量%でなければならず、好ましくは35～45重量%となるように調整される。単量体(c)の使用量が30重量%未満である場合には、得られる整髪用樹脂組成物によって形成されるフィルムの硬さが足りず、毛髪に十分

10

20

30

40

50

なセット力を付与できない。また、この成分の使用量が60重量%を越える場合には、得られる整髪用樹脂組成物によって形成されるフィルムの水溶性が低下し、洗髪時に容易に洗浄除去することが困難になる。特にこの成分の使用量が35～45重量%のとき、水溶性と毛髪セット力の基本となるフィルムの硬度のバランスがとれ、強い毛髪セット力を付与し、更に洗髪時に容易に洗い落とすことができる。

【0011】

前記単量体(c)の具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート及びtert-ブチルメタアクリレート等が挙げられ、これらの単量体は単独又は併せて用いられる。

10

【0012】

更に、前記単量体(d)は、主として得られる整髪用樹脂組成物によって形成されるフィルムの柔軟性及び毛髪への密着性を調節し、適度に高めるために配合される。単量体(d)の使用量は、重合に供せられる共単量体成分全量の中で0～30重量%でなければならず、好ましくは15～25重量%となるように調整される。単量体(d)の使用量が30重量%を越える場合には、本来の目的とするフィルムの水溶性等の整髪用樹脂組成物として重要な性質を著しく損なうことがある。特にこの成分の使用量が15～25重量%のとき、組成物のフィルムと毛髪との密着が最適となり、またフィルムの柔軟性が増し、ガムアップやフレーキング等の整髪用樹脂組成物として不適当な性質を抑えることができる。

【0013】

前記重合性ビニル単量体(d)は、上記(a)、(b)及び(c)以外の(メタ)アクリル系単量体を含むが、アクリル系単量体以外のビニル単量体であって、これらの単量体(a)、(b)及び(c)と共重合可能なものでも良い。重合性ビニル単量体(d)の具体例としては、ジアセトンアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-tert-オクチルアクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピペリドン、N-ビニルカプロラクタム、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-イソプロピルアクリルアミド、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、-エトキシエチル(メタ)アクリレート、-メトキシエチル(メタ)アクリレート、酢酸ビニル及びスチレン等が挙げられ、これらの単量体は単独又は併せて用いられる。

20

【0014】

(B)シリコン化合物：

シリコン化合物(B)は、本発明の整髪用樹脂組成物により形成されるフィルムに平滑性と低粘着性を与え、頭髮のセット性、仕上がり感を向上させる性質を有する化合物である。シリコン化合物(B)は特に限定されず、公知のものが使用可能である。

30

【0015】

上記シリコン化合物(B)の使用量は、重合に供せられる共単量体成分全量に対して1～50重量%でなければならず、好ましくは10～30重量%となるように調整される。シリコン化合物(B)の使用量が1重量%未満の場合には、得られた整髪用樹脂組成物により形成されるフィルムが平滑性、低粘着性において当初の目的を達成できないため、従来の整髪用樹脂組成物と大差がないものとなる。また、この成分が50重量%を越える場合には、重合反応が阻害され、得られた樹脂組成物の外観、臭気、粘度安定性が著しく損なわれたり、形成されるフィルムの毛髪への密着が悪くなったりしてフレーキングの原因になりやすい。特にこの成分の使用量が10～30重量%のとき、組成物の重合が阻害されず、得られた組成物の外観、臭気、粘度安定性が良好で、かつ毛髪に優れた平滑性、低粘着性を付与することができる。

40

【0016】

前記シリコン化合物(B)の具体例としては、ジメチルポリシロキサン、環状ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン及びポリエーテル変性シリコン等が挙げられ、これらの化合物は単独又は併せて用いられる。ただし、直鎖或は環状のジメチル

50

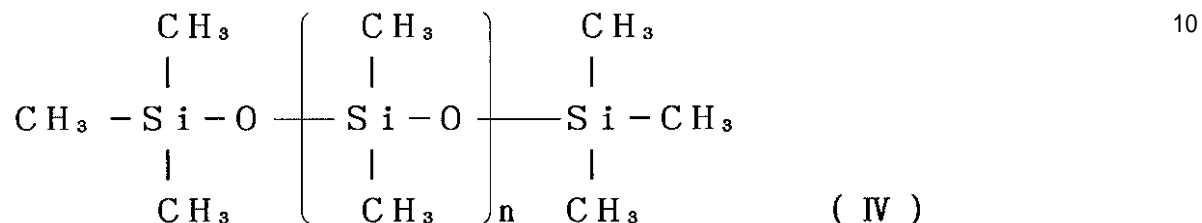
ポリシロキサン若しくはメチルフェニルポリシロキサン等をそれぞれ単独で用いた場合、重合系が均一になり得ない場合もある。そこで、より効果的に重合系にシリコン化合物を混合及び分散させるためには、異なるHLBのポリエーテル変性シリコンを組み合わせる系をHLBを調節するのが好適である。

【0017】

このような観点から、シリコン化合物(B)としては、特に、

一般式(IV)

【化10】

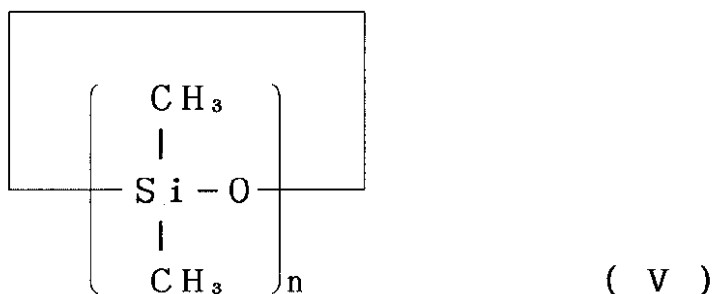


10

で表されるジメチルポリシロキサン、

一般式(V)

【化11】



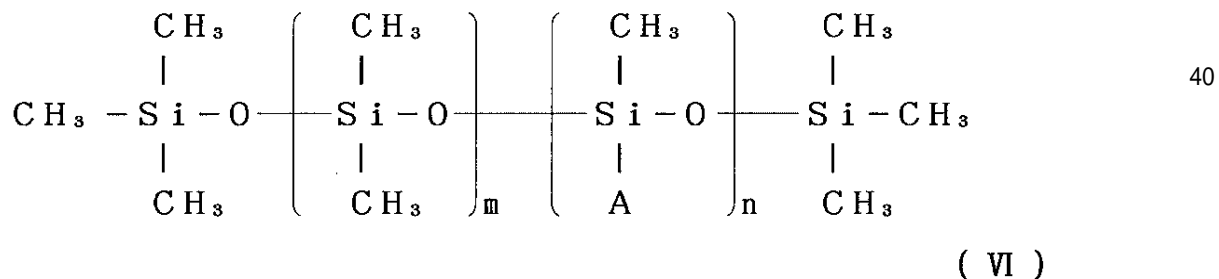
20

30

で表される環状ジメチルポリシロキサン及び

一般式(VI)

【化12】



40

で表されるポリエーテル変性シリコン

{一般式(IV)~(VI)中、AはC₃H₆O(C₂H₄O)_a(C₃H₆O)_bR₆に代表されるポリエーテル基であり、a、b、m、nは自然数、R₆

50

は炭素数 1 ~ 18 の直鎖或は分岐鎖を有するアルキル基を表わす。} からなる群より選ばれた化合物を単独で或いは併せて使用するのが最適である。即ち、一般式 (IV) 及び (V) で表されるオルガノポリシロキサンはシリコンとして代表的なものであり、平滑性に優れ、かつ化粧品原料基準にも準拠しているからである。一方、一般式 (VI) で表されるポリエーテル変性シリコンは、オルガノポリシロキサンを安定に重合系に存在させる場合に、特に有効な活性剤成分として機能するからである。

【0018】

(C) 親水性溶媒：

ここで親水性溶媒とは、水又は水に対する溶解度が 10 g / 水 100 g (25) 以上である有機溶媒を意味する。このような親水性溶媒 (C) の具体例としては、水以外に、例えばメタノール、エタノール、2 - プロパノール、エチレングリコール及びグリセリン等の炭素数が 1 ~ 4 の脂肪族 1 ~ 4 価アルコール、並びにエチルセロソルブ及びブチルセロソルブ等のグリコールエーテル、並びにジオキサン、ジメチルホルムアミド等が挙げられ、これらを単独又は併せて用いることができる。

10

【0019】

なお、本発明の整髪用樹脂組成物は、人体の皮膚に付着する可能性があることを考慮すれば、前記親水性溶媒のなかでも特に水、エタノール又は 2 - プロパノールを単独又は併せて用いるのが好ましい。

【0020】

(D) ラジカル重合開始剤：

前記ラジカル重合開始剤 (D) としては、溶液重合法に用いられるものであれば特に制限はない。その具体例としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル及び過酸化水素等に代表される過酸化物、並びに過硫酸アンモニウム及び過硫酸カリウム等に代表される過硫酸塩、並びに 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル及び 2, 2' - アゾビスイソバレロニトリル等に代表されるアゾ系化合物等の公知のものが挙げられ、そのいずれを用いてもよい。なお、本発明において、単量体が主として親油性のものからなり、その主たる溶媒が親水性の有機溶媒である場合には、過硫酸塩による重合開始はその発生するラジカルが単量体に連鎖せずに失活する可能性が高いので過酸化物或はアゾ系化合物を用いることが好ましい。

20

【0021】

本発明の樹脂組成物を得るための重合方法は、特に限定されるものではなく、公知の重合方法を用いることができる。例えば、共単量体成分を前記シリコン化合物を含む親水性溶媒と共に反応容器中に投入し、攪拌混合した後、前記ラジカル重合開始剤を添加し、窒素気流下に攪拌しながら加熱する、いわゆる一括重合法、或は共単量体成分を予め滴下漏斗に仕込み、前記シリコン化合物を含む親水性溶媒と前記重合開始剤の入った反応容器中に滴下して、窒素気流下に攪拌しながら加熱する、いわゆる滴下重合法、その他共単量体成分の分割投入による重合方法等が挙げられる。

30

【0022】

重合温度は、用いるラジカル重合開始剤の種類等によって異なるため一概には特定することができないが、通常、ラジカル重合開始剤の 10 時間半減期温度とすることが好ましく、特にそれが用いる親水性溶媒の還流温度に近い場合、再現性の高い重合を行うことができるので最適である。また、重合時間は、それが 8 時間よりも短い場合には重合が不完全となって未反応の単量体が残存することがあるため、8 時間以上、好ましくは 12 ~ 24 時間とすることが望ましい。なお、残存単量体が存在するか否かについては、一般的な手法、例えば臭素価やヨウ素価等により二重結合の有無を確認することができる。

40

【0023】

(E) 有機及び / 又は無機の塩基性化合物：

上述の重合により得られた重合体は、そのカルボキシル基当量の 50 ~ 95 % を有機若しくは無機系塩基性化合物によって中和され、それにより整髪用樹脂組成物に適度な洗髪性を付与することができ、好ましくは 55 ~ 75 % を前記塩基性化合物で中和されるように

50

調整される。中和率が50%未満である場合、得られた樹脂組成物の洗髪性が不良となり、それが95%を越える場合、高湿下でのセット保持が弱く、また組成物のアルカリ性が強くなりすぎる。特に前記中和率が55~75%のとき、高湿下でも高いセット力が保持され、しかも洗髪性が良好となる。

【0024】

前記有機及び/又は無機の塩基性化合物(E)の中で、有機の塩基性化合物の具体例としては、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モルホリン、トリエソプロパノールアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール及びトリスヒドロキシエチルアミノメタン等が挙げられる。無機の塩基性化合物の具体例としては、アンモニア、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等が挙げられる。これらの塩基性化合物は、単独又は併せて用いられる。

10

【0025】

なお、本発明の整髪用樹脂組成物には、上記成分の他、紫外線防止剤、酸化防止剤、毛髪栄養剤等の添加剤を含ませることも可能である。

【0026】

このようにして得られる樹脂組成物は、樹脂液の状態又は溶媒を除去した状態で整髪用基剤として用いられる。本発明の整髪用樹脂組成物をエアゾール用整髪剤として用いる場合には、前記整髪用樹脂組成物を例えば前記重合用溶媒として用いる親水性溶媒に溶解したものを、天然ガスやジメチルエーテル等の噴射剤及びその他添加剤等と共にエアゾール容器内に加圧充填し、封入すればよい。この場合、エアゾール容器内に充填される各種成分の配合割合は、通常、それぞれの目的用途等に応じて適宜調整するのが望ましい。

20

【0027】

【実施例】

以下に、本発明を実施例及び比較例、並びに処方例及び比較処方例によって具体的に説明するが、本発明はそれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下に使用される部及び%は、特に示さない限り全て重量基準である。

【0028】

〔実施例1〕

還流冷却器、滴下漏斗、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を取り付けた四つ口フラスコにSH-3771C{トーレ・シリコン(株)社製のポリエーテル変性シリコン、HLB=13}10部及びSH-244{トーレ・シリコン(株)社製の環状ジメチルポリシロキサン}10部を無水エタノール180部に溶解し、フラスコ内を窒素気流により溶存酸素を除去しつつ加熱した。次に、滴下漏斗にメチルメタクリレート60部、ブチルメタクリレート20部、ジアセトンアクリルアミド35部、2-ヒドロキシエチルアクリレート50部、アクリル酸8部及びメタクリル酸27部を混合溶解して入れ、フラスコ内温が70℃になった時点でフラスコ中に2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5部を無水エタノール20部で洗い入れ、還流下で上記共単量体成分の滴下を始めた。滴下開始後1時間目でフラスコ中に2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを0.5部追加すると共に滴下を2時間で終了し、その後、加熱及び窒素気流を維持しながら10時間重合して反応を完結させ、冷却し、続いて2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール25部と無水エタノール140部を加えて66%に中和し、更に無水エタノールを27.5部加えて不揮発成分40%のエタノール溶液として整髪用樹脂組成物を得た。前記配合組成等を表1にまとめて記載する。得られた整髪用樹脂組成物に含まれる重合体の重量平均分子量は52,000であった。

30

40

【0029】

〔実施例2~7〕

配合組成を表1に示すように変更したこと以外は実施例1と同様にして整髪用樹脂組成物を得た。

50

【 0 0 3 0 】

〔 比較例 1 〕

重合時にはポリエーテル変性シリコーン S H - 3 7 7 1 C 及び環状ジメチルポリシロキサン S H - 2 4 4 を配合せず、これらを重合及び中和反応が終了してから添加混合した他は実施例 1 と同様にして整髪用樹脂組成物を得た。

【 0 0 3 1 】

〔 比較例 2 〕

ポリエーテル変性シリコーン S H - 3 7 7 1 C 及び環状ジメチルポリシロキサン S H - 2 4 4 を配合しなかったこと以外は実施例 1 と同様にして重合反応を完結させ、冷却し、更に 2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノール 2 5 部と無水エタノール 1 3 8 部を加えて中和し、不揮発成分 4 0 % のエタノール溶液として整髪用樹脂組成物を得た。

10

【 0 0 3 2 】

〔 比較例 3 ~ 5 〕

配合組成を表 1 に示すように変更したこと以外は実施例 1 と同様にして整髪用樹脂組成物を得た。

【 0 0 3 3 】

【 表 1 】

【表1】 整髪用樹脂組成物の配合組成

組 成		試 料							実 施 例					比 較 例				
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5					
単 量 体 a	アクリル酸 メタクリル酸 イタコン酸	8 27	8 27	8 27	8 24 4	8 24 4	8 27	8 27	8 27	8 27	2 4	35 45 5	8 27					
単 量 体 b	2-ヒドロキシエチルアクリレート 2-ヒドロキシエチル メタクリレート グリセリルメタクリレート	50	50	50	20 25	40	50	50	50	50	90	5	50					
単 量 体 c	メチルメタクリレート ブチルメタクリレート	60 20	60 20	60 20	45 19	45 19	60 20	60 20	60 20	60 20	30 30	40 40	60 20					
単 量 体 d	ジアセトンアクリルアミド ジメチルアクリルアミド	35	35	35	45	40 10	25 10	45	35	35	30 14	25	35					
シ リ コ 化 合 成 物	KF-96 (10CS) (注1) SH-244 (注2) SH-3775C (注3) SH-3771C (注4)	10	5		10	10	10	10	10		10	10	20					
		10	5	5	10	10	10	30	10		10	10	90					
重 合 開 始 剤	アゾビスイソブチロニトリル 過酸化ベンゾイル	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1					
有 機 塩 基 性 物 質	2-アミノ-2-メチル- 1-プロパノール 2-アミノ-2-メチル- 1,3-プロパンジオール	25	25	25	26	26	19	25	25	25	6	39	25					
							7											
樹脂の中和率 (%)		66	66	66	66	66	66	66	66	66	90	40	66					

【0034】

(注1) 表1中、KF-96(10CS)は信越化学工業(株)社製のジメチルポリシロキサンである。

(注2) 表1中、SH-244はトーレ・シリコーン(株)社製の環状ジメチルポリシロキサンである。

(注3) 表1中、SH-3775Cはトーレ・シリコーン(株)社製のポリエーテル変

10

20

30

40

50

性シリコーン（HLB = 7）である。

（注4）表1中、SH-3771Cはトーレ・シリコーン（株）社製のポリエーテル変性シリコーン（HLB = 13）である。

【0035】

〔整髪用樹脂組成物の物性としての性能評価〕

次に、実施例1～7及び比較例1～5で得られた各整髪用樹脂組成物について、物性として外観、水への希釈性、曇点、フィルムの粘着性、フィルムの透明性を以下の方法に従って評価した。

【0036】

（1）外観

得られた整髪用樹脂組成物の外観を肉眼にて観察し、更に20℃で10日間放置し、その経時的な外観を目視により判定した。評価基準を以下に示す。

○：透明であった。

◇：蛍光色を発した。

×：濁るか或は分離した。

【0037】

（2）水への希釈性

得られた整髪用樹脂組成物を用いて不揮発成分10%となるように水溶液を調製し、20℃における溶液の状態を目視により観察した。評価基準を以下に示す。

○：透明であった。

◇：蛍光色を発して白濁した。

×：濁るか或は沈殿した。

【0038】

（3）曇点

得られた整髪用樹脂組成物を温度計の入った試験管に適量取り、徐々に液温を上げて行き、白濁する温度を測定した。なお、表中、曇点を示さないものは「-」で表し、また当初から白濁しているために測定不能のものは「×」で表した。

【0039】

（4）フィルムの透明性

得られた整髪用樹脂組成物を不揮発成分10%となるようにエタノールで希釈し、この溶液をガラス板に薄く塗布し、室温でほこりがかからないようにして乾燥させながら観察し、更に50℃の乾燥器にて20分間乾燥して得られたフィルムについて、室温で10日間にわたって経時的透明性を目視により判定した。評価基準を以下に示す。

○：乾燥過程中及び10日間放置後も透明であった。

◇：乾燥途中でかすみを生じたが、10日間放置後は透明であった。

×：乾燥過程中及び10日間放置後も不透明或は不均一であった。

【0040】

（5）フィルムの感触の経時安定性

上記（4）の評価と同時に、そのフィルムを用いて、経時的感触の変化を指触によって判定した。評価基準を以下に示す。

○：10日間を通じて、すべり感の低下はみられなかった。

◇：経時的にすべり感の低下を認めしたが、10日間放置後もある程度すべり感が残った。

×：最初からすべり感が乏しいか或は10日間放置後には殆どすべり感が残っていなかった。

【0041】

このようにして得られた実施例及び比較例における整髪用樹脂組成物の性能評価の結果を表2に示す。

【0042】

【表2】

10

20

30

40

【表2】 整髪用樹脂組成物の物性としての性能評価

評価項目	実施例							比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
(1) 外観 (10日後)	○	○	○	○	○	○	○	△	○	×	×	△
(2) 水への希釈性	△	△	○	△	△	△	△	×	○	×	×	×
(3) 曇点 (°C)	-	-	-	-	-	-	60	60	-	×	×	55
(4) フィルムの透明性	○	△	○	○	○	○	△	×	○	×	×	×
(5) フィルムの感触の経時安定性	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	△	△

10

【0043】

表2に示した結果から、本発明の実施例1～7で得られた整髪用樹脂組成物は、物性として、いずれも外観、水への希釈性、曇点及びフィルムの透明性において優れたものであり、フィルムの感触の経時安定性も良好であることがわかった。

20

【0044】

〔整髪用樹脂組成物の整髪剤としての性能評価〕

実施例1～7及び比較例1～5で得られた各整髪用樹脂組成物について、不揮発成分が5%含有されたエタノール溶液50gを霧吹き式容器に充填して試験処方とし、これを毛髪に噴霧することにより、各整髪用樹脂組成物の整髪剤としての性能を評価した。

【0045】

(イ) セット力(カールリテンション)

長さ22cm、重さ約2gの毛髪を市販シャンプーで洗浄後、市販リンスで処理し、風乾後、毛髪の下端に10gのクリップを取り付け、毎分30回転するモーターの回転軸に取り付けた。次に、毛髪を回転させながら、約15cm離れたところから上記試験処方を10秒間むらなく噴霧し、直ちに付着した液滴を指でならして、直径約1.2cmのロッドに巻き、クリップで固定し、これを50～60にて30分間乾燥し、更にそれをデシケーター中でよく冷やしてから、螺旋状に解いて垂直に建てた目盛り付きのガラス板に取り付け、30、95%R.H.に調湿した恒温恒湿器中に放置し、10時間経過後における毛髪の先端位置を記録し、次式に基づいてカールリテンションを算出した。

30

$$\text{カールリテンション}(\%) = \left\{ \frac{(L - L_t)}{(L - L_0)} \right\} \times 100$$

L : 試験毛髪を伸ばしたときの長さ

L_t : 恒温恒湿器中に放置し、10時間経過後における試験毛髪の先端位置

L₀ : 恒温恒湿器に入れる前における試験毛髪の先端位置

40

【0046】

(ロ) フレーキング

セット力評価の場合と同様に作成した毛髪束をくしで解いたときに脱落した樹脂の量を次のように評価した。

○ : 脱落がなかった。

△ : やや脱落があった。

×

【0047】

50

(ハ) 粘着性(スオードロッカーテスト)

ガラス板に上記試験処方を均質に噴霧し、平坦な場所でゆっくり乾燥し、最後に50～60の乾燥器中で乾燥し、デシケーター内に保管した。この検体を、JIS-K-5400「スオードロッカーテスト」(1959年版)に準じて温度20、湿度65%R.H.の条件で測定した。さらに、この検体を、湿度約65%R.H.で室温下に10日間にわたり、ほこりがかからないようにして放置し、再びスオードロッカーテストを行ない、粘着性の経時的変化を評価した。ただし、基準には、みがきガラス板を使用して、測定器が50回を示すように調節した。判定は、回数の少ないものほど粘着が大きく、回数が多いほど粘着が少ないとした。

【0048】

10

(ニ) 平滑性

フレーキングの評価の場合と同じく、前記試験処方を噴霧して乾燥した毛髪束を用意し、くしで解いたときのくしの通過の難易を次のように評価し、さらに1日経過後に同様の試験をしたときの経時的変化も評価した。

：くし通りが容易であった。

：くし通りがやや困難であった。

×：くしが通らず、無理に行なうと毛髪が切れた。

【0049】

(ホ) 洗髪性

前記試験処方を試験用毛髪束に均一に噴霧し、50～60で乾燥し、40の温水に浸漬し、その状態を観察して次のように評価した。

：1分以内に樹脂成分が毛髪から除去された。

：5分経過後も樹脂成分が一部毛髪上に残存した。

×：5分経過後も樹脂成分が毛髪上に残存した。

【0050】

(ヘ) 感触

セット力評価の場合と同じく、作成した毛髪に手で触れたときの官能評価を次のように評価し、さらに1日経過後に同様の試験をしたときの経時的変化も評価した。

：なめらかで且つドライタッチであった。

：ごわつくか或は粘着した。

×：かなりごわつくか或は強く粘着した。

【0051】

上記の性能評価の結果を表3に示す。

【0052】

【表3】

30

【表3】 整髪用樹脂組成物の整髪剤としての性能評価

評価項目	実施例							比較例					
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	
(イ) セット力 (カルリテンション%)	60	60	50	50	50	50	40	40	70	30	20	20	
(ロ) フレーキング	○	○	○	○	○	○	○	△	×	△	△	△	
(ハ) 粘着性 (スオドロッカーテスト) (1日後)	15 16	18 17	15 16	15 14	15 14	15 15	10 11	10 5	12 10	12 6	12 6	9 4	
(ニ) 平滑性 (1日後)	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ×	△ ×	×	×	○ △	○ △
(ホ) 洗髪性	○	○	○	○	○	○	○	△	○	×	△	△	
(ヘ) 感触 (1日後)	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	△ △	△ △	△ △	×	△ ×	△ ×

10

20

【0053】

表3に示した結果の通り、本発明の実施例1～7で得られた整髪用樹脂組成物は、整髪剤としても、いずれもセット力、フレーキング、平滑性及び洗髪性において優れた効果を奏し、また粘着性や感触においても持続性のある効果を発揮するものであった。

【0054】

〔整髪用樹脂組成物の各種剤型による性能評価〕

次に、既述の実施例1及び4並びに比較例2で得られた各整髪用樹脂組成物を用い、ヘアースタイルフォーム、ヘアートリートメントフォーム、ヘアースタイルミスト、ヘアースタイルジェル、ヘアースタイルスプレー及びヘアーカーンスプレー等の各種剤型に処方して各々処方例1～6及び比較処方例1～6とし、各種剤型としての性能を評価した。各性能の評価方法は、特に示さない限り既述の条件と同様である。なお、各処方例及び比較処方例における配合組成についても、特に示さない限り全て重量基準であり、また括弧内に濃度を表示した配合成分の配合量以外は不揮発成分としての配合量を示す。

30

【0055】

〔処方例1及び比較処方例1〕

剤型：ヘアースタイルフォーム

表4の配合組成によりヘアースタイルフォーム剤（泡沫型ヘアースタイル剤）を処方して処方例1及び比較のための比較処方例1を調製し、各々を性能評価に供した。

40

【0056】

【表4】

【表4】 剤型：ヘアースタイリングフォームの組成

	処方例1	比較処方例1
実施例1の組成物（不揮発成分40%）	7.5	-
比較例2の組成物（不揮発成分40%）	-	6.9
ポリオキシエチレンソルビタン（HLB：15）	0.5	0.5
SH-244	-	0.13
SH-3771C（HLB：13）	-	0.13
エタノール	10.0	10.0
精製水	72.0	72.34
LPG	10.0	10.0
計	100	100

10

【0057】

続いて、性能評価の結果を表5に示す。

【0058】

【表5】

20

【表5】 剤型：ヘアースタイリングフォームの性能評価

評価項目	処方例1	比較処方例1
泡性（弾力性）	良好	足りない
泡性（きめ）	細かい	粗い
消泡性	良好	早い
平滑性	良好	やや悪い
粘着性	なし	ある
洗髪性	良好	やや悪い
セット力	50%	20%
フレーキング	なし	ややある
経時安定性	変らない	泡が消え易くなる

30

【0059】

なお、上記表5において、セット力はカールリテンション値をもって表わし、泡性、粘着性及び平滑性は指触官能試験により評価した（以下の表において同じ。）。

【0060】

40

〔処方例2及び比較処方例2〕

剤型：ヘアートリートメントフォーム

表6の配合組成によりヘアートリートメントフォーム剤（泡沫型ヘアートリートメント剤）を処方して処方例2及び比較のための比較処方例2を調製し、各々を性能評価に供した。

【0061】

【表6】

【表6】 剤型：ヘアトリートメントフォームの組成

	処方例2	比較処方例2
実施例4の組成物（不揮発成分40%）	2.5	—
比較例2の組成物（不揮発成分40%）	—	2.3
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	0.05	0.05
SH-244	—	0.04
SH-3771C（HLB：13）	—	0.04
ハーブエキス（植物抽出物）	0.1	0.1
精製水	87.35	87.47
LPG	10.0	10.0
計	100	100

10

【0062】

続いて、性能評価の結果を表7に示す。

【表7】

20

【表7】 剤型：ヘアトリートメントフォームの性能評価

評価項目	処方例2	比較処方例2
泡性（弾力性）	良好	足りない
泡性（きめ）	細かい	粗い
消泡性	良好	早い
平滑性	良好	やや悪い
粘着性	なし	ややある
洗髪性	良好	良好
フレーキング	なし	なし
毛髪のまとまり	良好	悪い
風合い	柔らかい	硬い
経時安定性	変らない	泡が消え易くなる

30

【0063】

なお、上記表7において、風合いは指触官能試験により評価した（以下の表において同じ。）。

【0064】

〔処方例3及び比較処方例3〕

40

剤型：ヘアースタイリングミスト

表8の配合組成によりヘアースタイリングミスト剤（霧吹き型ヘアースタイリング剤）を処方して処方例3及び比較のための比較処方例3を調製し、各々を性能評価に供した。

【0065】

【表8】

【表8】 剤型：ヘアースタイリングミストの組成

	処方例3	比較処方例3
実施例1の組成物（不揮発成分40%）	8.0	-
比較例2の組成物（不揮発成分40%）	-	7.3
塩化セチルトリメチルアンモニウム	0.1	0.1
SH-244	-	0.14
SH-3771C（HLB：13）	-	0.14
精製水	15.0	15.0
エタノール	76.9	77.32
計	100	100

10

【0066】

続いて、性能評価の結果を表9に示す。

【表9】

【表9】 剤型：ヘアースタイリングミストの性能評価

20

評価項目	処方例3	比較処方例3
液粘度（20℃）	10cps	15cps
霧状態	細かい	やや粗い
平滑性	良好	やや悪い
粘着性	なし	ややある
洗髪性	良好	良好
フレーキング	なし	なし
風合い	柔らかい	硬い
セット力	70%	50%
経時安定性	変らない	変らない

30

【0067】

〔処方例4及び比較処方例4〕

剤型：ヘアースタイリングジェル

表10の配合組成によりヘアースタイリングジェル剤（半固形ヘアースタイリング剤）を処方して処方例4及び比較のための比較処方例4を調製し、各々を性能評価に供した。

【0068】

40

【表10】

【表10】 剤型：ヘアースタイルングゲルの組成

	処方例4	比較処方例4
実施例1の組成物（不揮発成分40%）	5.0	—
比較例2の組成物（不揮発成分40%）	—	4.5
カーボポール934	0.1	0.1
SH-244	—	0.1
SH-3771C（HLB：13）	—	0.1
グリセリン	5.0	5.0
精製水	89.9	90.2
計	100	100

10

【0069】

続いて、性能評価の結果を表11に示す。

【表11】

【表11】 剤型：ヘアースタイルングゲルの性能評価

20

評価項目	処方例4	比較処方例4
ゲルの硬さ	硬い	柔らかい
ゲルの透明性	透明	かすむ
平滑性	良好	やや悪い
粘着性	なし	ややある
洗髪性	良好	良好
フレーキング	なし	ややある
風合い	硬い	やや硬い
セット力	50%	20%
経時安定性	変らない	粘度低下

30

【0070】

なお、上記表11において、ゲルの硬さは指触官能試験により評価し、またゲルの透明性は肉眼での観察により評価した。

【0071】

〔処方例5及び比較処方例5〕

剤型：ヘアースタイルングスプレー

40

表12の組成によるヘアースタイルングスプレー剤（ガス推進型ヘアースタイルング剤）を処方して処方例4及び比較のための比較処方例4を調製し、各々を性能評価に供した。

【0072】

【表12】

【表12】 剤型：ヘアースタイリングスプレーの組成

	処方例5	比較処方例5
実施例1の組成物（不揮発成分40%）	7.5	—
比較例2の組成物（不揮発成分40%）	—	6.9
SH-244	—	0.13
SH-3771C（HLB：13）	—	0.13
エタノール	42.5	42.84
LPG	50.0	50.0
計	100	100

10

【0073】

続いて、性能評価の結果を表13に示す。

【表13】

【表13】 剤型：ヘアースタイリングスプレーの性能評価

評価項目	処方例5	比較処方例5
霧の状態	細かい	細かい
平滑性	良好	やや悪い
粘着性	なし	ややある
洗髪性	良好	良好
フレーキング	なし	ややある
風合い	硬い	やや硬い
セット力	70%	60%
経時安定性	変らない	変らない

20

30

【0074】

なお、上記表13において、霧の状態は肉眼での観察により評価した。

【0075】

〔処方例6及び比較処方例6〕

剤型：ヘアークラースプレー

実施例1の整髪用樹脂組成物55部、カーボンブラック8部及び無水エタノール37部をアルミナボールミルにて10時間混練してカラーペーストとし、このカラーペーストを用いて表14の配合組成によるヘアークラースプレーを処方し、処方例6を調製した。比較として、前記と同様に比較例2の整髪用樹脂組成物を用いて作成したカラーペーストを用いて比較処方例6を調製した。得られた前記処方例6及び比較処方例6を性能評価に供した。

40

【0076】

【表14】

【表14】 剤型：ヘアークラースプレーの組成

	処方例6	比較処方例6
実施例1の組成物で調製したカラーペースト	7.5	—
比較例2の組成物で調製したカラーペースト	—	7.0
実施例1の組成物（不揮発分40%）	2.5	—
比較例2の組成物（不揮発分40%）	—	2.3
SH-244	—	0.11
SH-3771C（HLB：13）	—	0.11
エタノール	40.0	40.48
LPG	30.0	30.0
DME	20.0	20.0
計	100	100

10

【0077】

続いて、性能評価の結果を表15に示す。

【表15】

20

【表15】 剤型：ヘアークラースプレーの性能評価

評価項目	処方例6	比較処方例6
霧の状態	細かい	細かい
平滑性	良好	やや悪い
粘着性	なし	ややある
洗髪性	良好	良好
耐摩擦性	良好	悪い
風合い	柔らかい	柔らかい
経時安定性	変らない	分離
LPG相溶性	変らない	沈降

30

なお、上記表15において、耐摩擦性試験は、染色堅牢度用摩擦試験機〔東洋精機製作所（株）製〕のステージ部に綿布、上部にヘアークラースプレーを噴霧して乾燥させた毛髪束を各々装着し、気温25℃、湿度60% R.H.の測定条件下、荷重300g、30回の往復運動により両者を摩擦させることにより行なった。判定は、摩擦後の綿布への色素の転着度を肉眼で観察することにより行った。また、LPG相溶性は、耐圧ガラス瓶にLPGと共に封入した状態でLPGと他の成分との相溶安定性を観察することにより評価した。

40

【0078】

【発明の効果】

以上のように、本発明に係る整髪用樹脂組成物は、アニオン性の整髪用樹脂組成物の中でも特に整髪力の強いアクリル樹脂アルカノールアミン液の性質を維持しつつ、形成されるフィルムの良好な艶と共にシリコン化合物の性質である低粘着性と平滑効果を持ち、これにより形成されるフィルムの艶、低粘着性及び平滑効果の経時的変化の問題が無く、組成物を水溶液やアルコール溶液にした場合にも経時的に不溶物を生じること無く安定なものである。さらに、本発明の整髪用樹脂組成物を用いる整髪剤により形成されたフィルムは粘着及びフレーキングの問題がなく、平滑性に優れ、高温、高湿下においても優れたセット力を発揮し、しかもその感触を損なわない等の優れた整髪効果を奏すると共に容易に

50

洗髪除去することができるものである。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平06-092825(JP,A)
特開平03-128909(JP,A)
特開平04-018009(JP,A)
特開平05-339125(JP,A)
特開平04-089813(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08F283/12
A61K 7/11
C08L 51/08
C08L 83/04