



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104812790 B

(45)授权公告日 2019.04.12

(21)申请号 201380061789.5

(22)申请日 2013.11.05

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104812790 A

(43)申请公布日 2015.07.29

(30)优先权数据
2012-264598 2012.12.03 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.05.27

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/079938 2013.11.05

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/087779 JA 2014.06.12

(73)专利权人 花王株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 大庭千寻 小原周一郎 前川智夏
中园智美

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 龙淳 尹明花

(51)Int.Cl.
C08F 283/12(2006.01)
A61K 8/895(2006.01)
A61Q 5/06(2006.01)

(56)对比文件
CN 101227887 A,2008.07.23,

审查员 寿建宏

权利要求书5页 说明书44页

(54)发明名称

有机聚硅氧烷接枝聚合物

(57)摘要

本发明涉及一种有机聚硅氧烷接枝聚合物,所述有机聚硅氧烷接枝聚合物具有有机聚硅氧烷链段作为主链、且具有来自不饱和单体的聚合物链段作为侧链,有机聚硅氧烷接枝聚合物中的所述有机聚硅氧烷链段的含量为35质量%以上且70质量%以下,在所述来自不饱和单体的聚合物链段中,含有40质量%以上且90质量%以下的来自玻璃化转变温度 T_g 为60℃以上的非离子性不饱和单体的重复单元(但是,不包括来自具有氨基的不饱和单体的重复单元),而且含有10质量%以上且60质量%以下的来自阳离子性不饱和单体的重复单元。

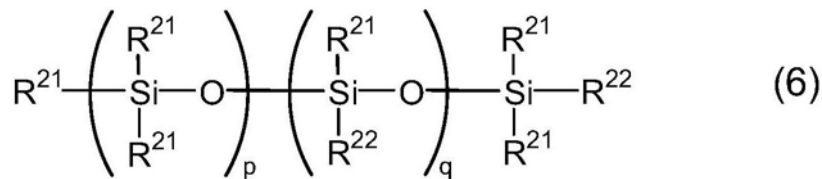
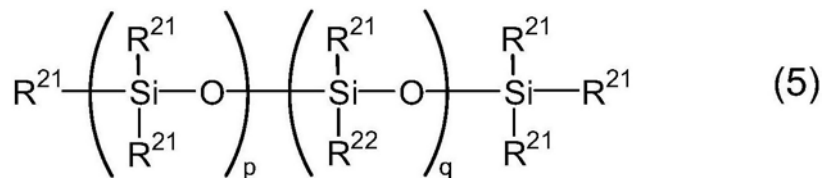
1. 一种有机聚硅氧烷接枝聚合物在毛发化妆品中的用途,其中,

所述有机聚硅氧烷接枝聚合物具有有机聚硅氧烷链段作为主链、且具有来自不饱和单体的聚合物链段作为侧链,

所述有机聚硅氧烷接枝聚合物是通过在下述通式(5)或(6)所表示的自由基反应性有机聚硅氧烷的存在下,使包含玻璃化转变温度 T_g 为 60°C 以上的非离子性不饱和单体以及阳离子性不饱和单体的不饱和单体聚合而得到的,在所述有机聚硅氧烷接枝聚合物中作为主链的所述有机聚硅氧烷链段的含量为35质量%以上且70质量%以下,

在作为侧链的所述来自不饱和单体的聚合物链段中,含有40质量%以上且90质量%以下的来自玻璃化转变温度 T_g 为 60°C 以上的非离子性不饱和单体的重复单元,而且含有10质量%以上且60质量%以下的来自阳离子性不饱和单体的重复单元,其中,所述来自玻璃化转变温度 T_g 为 60°C 以上的非离子性不饱和单体的重复单元中不包括来自具有氨基的不饱和单体的重复单元,

所述非离子性不饱和单体的玻璃化转变温度 T_g 是指将该单体聚合而得到的均聚物的 T_g ,



通式(5)和(6)中, R^{21} 分别独立地表示碳原子数为1以上且22以下的烷基或碳原子数为6以上且14以下的芳基, R^{22} 表示含有自由基反应性官能团的烷基, p 表示2以上且4000以下的数, q 表示2以上且500以下的数;式中, p 个重复单元和 q 个重复单元的结合方式是,各个重复单元以嵌段方式连接或以无规方式连接,

所述自由基反应性官能团为巯基。

2. 如权利要求1所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物在毛发化妆品中的用途,其中,

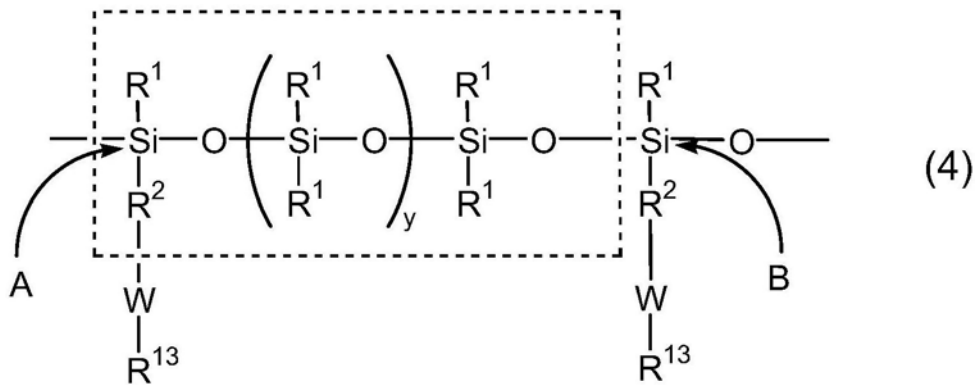
所述有机聚硅氧烷链段的重均分子量为5000以上且20万以下。

3. 如权利要求1或2所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物在毛发化妆品中的用途,其中,

所述有机聚硅氧烷链段的接枝点之间分子量为500以上且2万以下,

接枝点之间是下述式中用虚线包围起来的部分,

如下述式所示的,从作为结合点A的来自不饱和单体的聚合物链段对于有机聚硅氧烷链段的结合点开始到与之相邻的作为结合点B的来自不饱和单体的聚合物链段对于有机聚硅氧烷链段的结合点为止的2点之间用虚线围起来的部分,是指由1个 R^1SiO 单元和1个 R^2 和 y +1个 R^1_2SiO 单元构成的链段,



式中, R^1 分别独立地表示碳原子数为1~22的烷基或者碳原子数为6~14的芳基, R^2 表示含有或不含有杂原子的亚烷基, $-W-R^{13}$ 表示来自不饱和单体的聚合物链段, R^{13} 表示聚合引发剂的残基, y 表示正数。

4. 如权利要求1或2所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物在毛发化妆品中的用途, 其中, 有机聚硅氧烷接枝聚合物中的所述有机聚硅氧烷链段的含量为40质量%以上且65质量%以下。

5. 如权利要求1或2所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物在毛发化妆品中的用途, 其中, 所述来自不饱和单体的聚合物链段中, 来自玻璃化转变温度 T_g 为 60°C 以上的非离子性不饱和单体的重复单元的含量为45质量%以上且85质量%以下, 其中, 所述来自玻璃化转变温度 T_g 为 60°C 以上的非离子性不饱和单体的重复单元中不包括来自具有氨基的不饱和单体的重复单元。

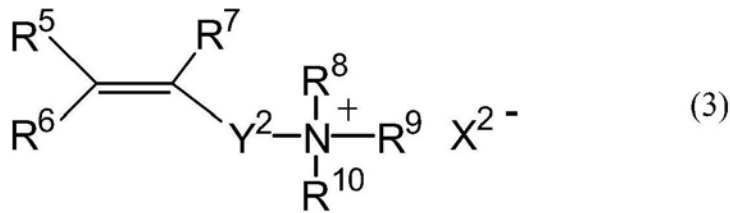
6. 如权利要求1或2所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物在毛发化妆品中的用途, 其中, 所述来自不饱和单体的聚合物链段中, 来自玻璃化转变温度 T_g 为 60°C 以上的非离子性不饱和单体的重复单元的含量为50质量%以上且80质量%以下, 其中, 所述来自玻璃化转变温度 T_g 为 60°C 以上的非离子性不饱和单体的重复单元中不包括来自具有氨基的不饱和单体的重复单元。

7. 如权利要求1或2所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物在毛发化妆品中的用途, 其中, 所述非离子性单体的 T_g 为 80°C 以上且 190°C 以下。

8. 如权利要求1或2所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物在毛发化妆品中的用途, 其中, 所述来自非离子性不饱和单体的重复单元为来自选自叔丁基丙烯酸酯、丙烯酰胺、 N -仲丁基丙烯酰胺、 N -叔丁基丙烯酰胺、 N,N -二丁基丙烯酰胺、 N,N -二异丙基丙烯酰胺、 N,N -二甲基丙烯酰胺、异己基丙烯酰胺、异辛基丙烯酰胺、 N -(1-甲基丁基) 丙烯酰胺、仲丁基甲基丙烯酸酯、叔丁基甲基丙烯酸酯、以及 N -叔丁基甲基丙烯酰胺中的1种以上的不饱和单体的重复单元。

9. 如权利要求1或2所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物在毛发化妆品中的用途, 其中, 所述来自不饱和单体的聚合物链段中, 来自阳离子性不饱和单体的重复单元的含量为15质量%以上且55质量%以下。

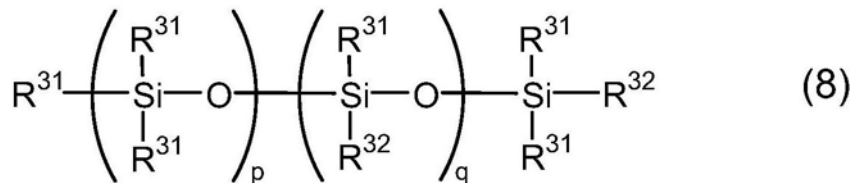
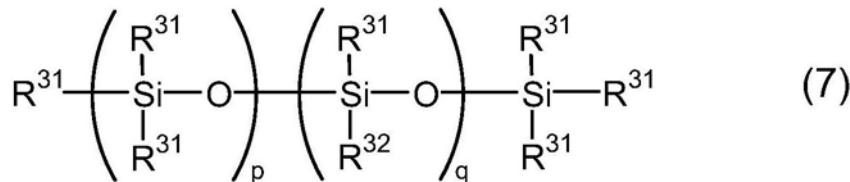
10. 如权利要求1或2所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物在毛发化妆品中的用途, 其中, 所述来自阳离子性不饱和单体的重复单元为来自下述通式(3)所表示的化合物的重复单元,



式中, R^5 、 R^6 、 R^7 分别独立地表示氢原子或甲基, R^8 、 R^9 、 R^{10} 分别独立地表示氢原子或碳原子数为1~3的烷基, Y^2 为选自碳原子数为1~12的亚烷基、 $-\text{COOR}^{11}$ 、 $-\text{CONHR}^{11}$ 、 $-\text{OCOR}^{11}$ 、 $-\text{R}^{12}-\text{OCO}-\text{R}^{11}$ 中的基团, R^{11} 、 R^{12} 分别独立地为碳原子数为1~5的亚烷基, X^{2-} 表示阴离子。

11. 如权利要求1或2所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物在毛发化妆品中的用途, 其中, 所述来自不饱和单体的聚合物链段中, 来自 T_g 为 60°C 以上的非离子性不饱和单体的重复单元与来自阳离子性不饱和单体的重复单元之和为90质量%以上且100质量%以下。

12. 如权利要求1或2所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物在毛发化妆品中的用途, 其中, 自由基反应性有机聚硅氧烷是使自由基反应性赋予剂与下述通式(7)或(8)所表示的具有反应性官能团的有机聚硅氧烷进行反应而得到的,



式中, R^{31} 分别独立地表示碳原子数为1~22的烷基或碳原子数为6~14的芳基, R^{32} 表示具有反应性官能团的烷基, p 表示2以上且4000以下的数, q 表示2以上且500以下的数; 式中, p 个重复单元和 q 个重复单元的结合方式是, 各个重复单元以嵌段方式连接或以无规方式连接。

13. 如权利要求12所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物在毛发化妆品中的用途, 其中, 反应性官能团为选自羟基、氨基、羧基以及环氧基中的基团。

14. 如权利要求1或2所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物在毛发化妆品中的用途, 其中, 相对于自由基反应性有机聚硅氧烷和不饱和单体的总量, 不饱和单体的使用量为30质量%以上且65质量%以下。

15. 如权利要求1或2所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物在毛发化妆品中的用途, 其中, 聚合为在溶剂存在下进行的溶液聚合。

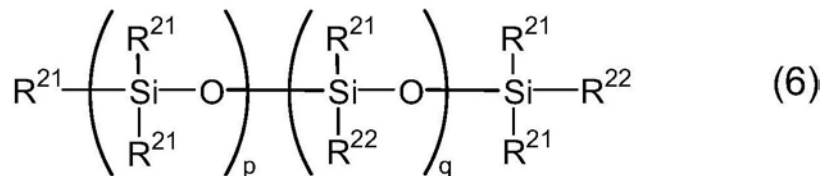
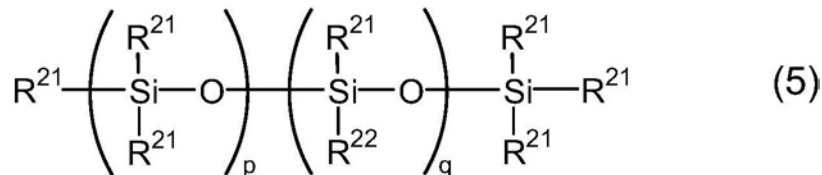
16. 一种含有有机聚硅氧烷接枝聚合物的毛发化妆品的制造方法, 其中,

所述有机聚硅氧烷接枝聚合物具有有机聚硅氧烷链段作为主链、且具有来自不饱和单体的聚合物链段作为侧链,

所述制造方法为, 在下述通式(5)或(6)所表示的自由基反应性有机聚硅氧烷的存在下, 使包含玻璃化转变温度 T_g 为 60°C 以上的非离子性不饱和单体以及阳离子性不饱和单体的不饱和单体聚合, 从而得到有机聚硅氧烷接枝聚合物,

在得到的有机聚硅氧烷接枝聚合物中,有机聚硅氧烷链段的含量为35质量%以上且70质量%以下,来自不饱和单体的聚合物链段中,来自玻璃化转变温度 T_g 为60℃以上的非离子性不饱和单体的重复单元的含量为40质量%以上且90质量%以下,来自阳离子性不饱和单体的重复单元的含量为10质量%以上且60质量%以下,其中,所述来自玻璃化转变温度 T_g 为60℃以上的非离子性不饱和单体的重复单元中不包括来自具有氨基的不饱和单体的重复单元,

所述非离子性不饱和单体的玻璃化转变温度 T_g 是指将该单体聚合而得到的均聚物的 T_g ,



通式(5)和(6)中, R^{21} 分别独立地表示碳原子数为1以上且22以下的烷基或碳原子数为6以上且14以下的芳基, R^{22} 表示含有自由基反应性官能团的烷基, p 表示2以上且4000以下的数, q 表示2以上且500以下的数;式中, p 个重复单元和 q 个重复单元的结合方式是,各个重复单元以嵌段方式连接或以无规方式连接,

所述自由基反应性官能团为巯基。

17.如权利要求16所述的含有有机聚硅氧烷接枝聚合物的毛发化妆品的制造方法,其中,

通式(5)或(6)中的 R^{22} 所示的含自由基反应性基团的烷基的碳原子数为2以上且20以下。

18.如权利要求16或17所述的含有有机聚硅氧烷接枝聚合物的毛发化妆品的制造方法,其中,

自由基反应性有机聚硅氧烷的重均分子量为5000以上且20万以下。

19.如权利要求16或17所述的含有有机聚硅氧烷接枝聚合物的毛发化妆品的制造方法,其中,

每单位质量的自由基反应性有机聚硅氧烷中存在的自由基反应性官能团的摩尔数为1/1万摩尔/克以上且1/500摩尔/克以下。

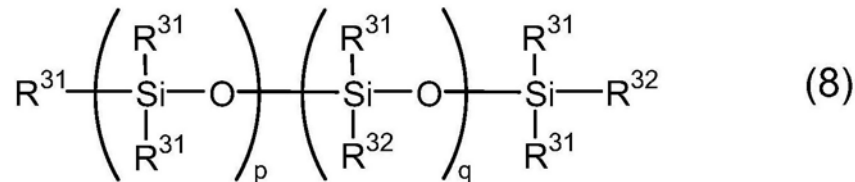
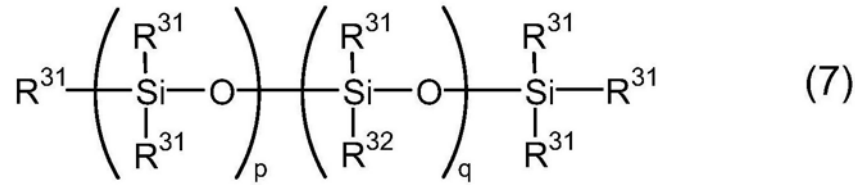
20.如权利要求16或17所述的含有有机聚硅氧烷接枝聚合物的毛发化妆品的制造方法,其中,

不饱和单体中, T_g 为60℃以上的非离子性不饱和单体和阳离子性不饱和单体的含量之和为90质量%以上且100质量%以下。

21.如权利要求16或17所述的含有有机聚硅氧烷接枝聚合物的毛发化妆品的制造方法,其中,

自由基反应性有机聚硅氧烷是使自由基反应性赋予剂与下述通式(7)或(8)所表示的

具有反应性官能团的有机聚硅氧烷进行反应而得到的，



式中， R^{31} 分别独立地表示碳原子数为1~22的烷基或碳原子数为6~14的芳基， R^{32} 表示具有反应性官能团的烷基， p 表示2以上且4000以下的数， q 表示2以上且500以下的数；式中， p 个重复单元和 q 个重复单元的结合方式是，各个重复单元以嵌段方式连接或以无规方式连接。

22. 如权利要求21所述的含有有机聚硅氧烷接枝聚合物的毛发化妆品的制造方法，其中，

反应性官能团为选自羟基、氨基、羧基以及环氧基中的基团。

23. 一种毛发化妆方法，其中，

将权利要求1~15中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物施用于毛发上。

有机聚硅氧烷接枝聚合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机聚硅氧烷接枝聚合物,详细地说,涉及作为毛发化妆品有用的有机聚硅氧烷接枝聚合物。

背景技术

[0002] 有机聚硅氧烷由于具有很多优异的特征,因而各种形态的有机聚硅氧烷包含于香波或护发素等中,作为触感提高剂等予以使用。

[0003] 例如,在专利文献1中,为了提供可以赋予毛发柔软的触感和自然的完成感、牢固地固定发型、对于外部因素(手指通过毛发、风、振动等)也不会使发型崩溃、可以长时间维持发型、并且也可以再整发的整发方法,公开了一种含有聚(N-酰基亚烷基胺)改性有机聚硅氧烷的毛发化妆品。在该发明中公开了一种整发方法,其中,将上述化妆品施用于毛发,在毛发温度50℃以上时对毛发赋形,然后将毛发的温度冷却至小于50℃,由此将赋形后的发型固定。

[0004] 另外,在专利文献2中公开了含有将巯基改性硅酮与自由基聚合性乙烯基单体溶液聚合而成的有机聚硅氧烷接枝聚合物的化妆品组合物。在专利文献3中公开了含有有机聚硅氧烷接枝聚合物的毛发化妆品。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2011/062210号

[0008] 专利文献2:日本特表平10-512233号公报

[0009] 专利文献3:日本特开平6-92825号公报

发明内容

[0010] 本发明涉及一种有机聚硅氧烷接枝聚合物,所述有机聚硅氧烷接枝聚合物具有有机聚硅氧烷链段作为主链,且具有来自不饱和单体的聚合物链段作为侧链,有机聚硅氧烷接枝聚合物中所述有机聚硅氧烷链段的含量为35质量%以上且70质量%以下,在所述来自不饱和单体的聚合物链段中,含有40质量%以上且90质量%以下的来自玻璃化转变温度 T_g 为60℃以上的非离子性不饱和单体的重复单元(但是,不包括来自具有氨基的不饱和单体的重复单元),而且含有10质量%以上且60质量%以下的来自阳离子性不饱和单体的重复单元。

具体实施方式

[0011] 在专利文献1中记载了,从在溶剂中的溶解性和分散性、整发时赋形的容易性、整发后的毛发的触感等的各性能的观点出发,聚(N-酰基亚烷基胺)改性有机聚硅氧烷中的有机聚硅氧烷链段的重量比优选为35~65重量%。然而,该聚(N-酰基亚烷基胺)改性有机聚硅氧烷是通过首先进行环状亚氨基醚的活性聚合,得到末端反应性聚(N-酰基亚烷基

亚胺)之后,使之与有机聚硅氧烷链段(例如,氨基改性硅酮)连结而得到的,其中,在活性聚合工序和连结工序中需要进行溶剂等的脱水,另外,不能使用水或乙醇等醇溶剂等的能够配合于毛发化妆品中的溶剂作为聚合溶剂,因此,需要通过干燥等除去聚合溶剂,制造中的负荷大。

[0012] 另外,专利文献2的实施例中记载的有机聚硅氧烷接枝聚合物是,其有机聚硅氧烷链段的重量比都低至30重量%。由此可以推测出其不满足专利文献1所记载的整发方法。

[0013] 进一步,在专利文献3中,实施例4中公开了使用了具有阳离子性基团的自由基聚合性乙烯基单体的有机聚硅氧烷接枝聚合物,该聚合物的有机聚硅氧烷链段的重量比低至15重量%,由此可以推测出其也不满足专利文献1所记载的整发方法。

[0014] 本发明涉及最适合用于以下的整发方法,并且高湿度下的造型保持性优异的具有阳离子基团的有机聚硅氧烷化合物,其中,所述整发方法为通过在毛发温度50℃以上对毛发进行了赋形之后,将毛发的温度冷却至小于50℃,从而将赋形后的发型固定。

[0015] 我们发现:通过使用具有特定的结构的有机聚硅氧烷接枝聚合物,能够实现在毛发温度50℃以上对毛发进行了赋形之后,将毛发的温度冷却至小于50℃,从而将赋形后的发型固定的整发方法。进一步,发现上述有机聚硅氧烷接枝聚合物在高湿度下也具有高的发型保持性。

[0016] 本发明涉及以下的有机聚硅氧烷接枝聚合物、其制造方法、其在毛发化妆品中的用途、毛发化妆品、以及毛发化妆方法。

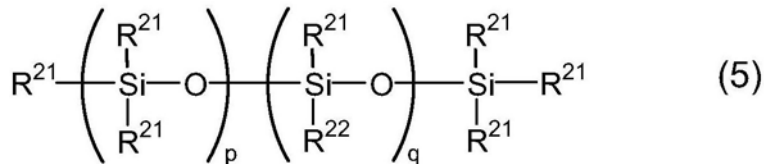
[0017] [1]一种有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述有机聚硅氧烷接枝聚合物具有有机聚硅氧烷链段作为主链,且具有来自不饱和单体的聚合物链段作为侧链,有机聚硅氧烷接枝聚合物中所述有机聚硅氧烷链段的含量为35质量%以上且70质量%以下,在所述来自不饱和单体的聚合物链段中,含有40质量%以上且90质量%以下的来自玻璃化转变温度 T_g 为60℃以上的非离子性不饱和单体的重复单元(但是,不包括来自具有氨基的不饱和单体的重复单元),而且含有10质量%以上且60质量%以下的来自阳离子性不饱和单体的重复单元。

[0018] [2]一种有机聚硅氧烷接枝聚合物的制造方法,其中,

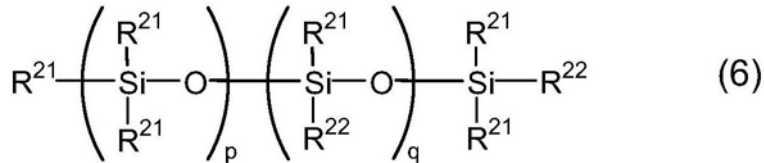
[0019] 所述有机聚硅氧烷接枝聚合物具有有机聚硅氧烷链段作为主链,且具有来自不饱和单体的聚合物链段作为侧链,

[0020] 所述制造方法为,在下述通式(5)或(6)所表示的自由基反应性有机聚硅氧烷的存在下,使包含玻璃化转变温度 T_g 为60℃以上的非离子性不饱和单体以及阳离子性不饱和单体的不饱和单体聚合,从而得到有机聚硅氧烷接枝聚合物,

[0021] 在得到的有机聚硅氧烷接枝聚合物中,有机聚硅氧烷链段的含量为35质量%以上且70质量%以下,来自不饱和单体的聚合物链段中,来自玻璃化转变温度 T_g 为60℃以上的非离子性不饱和单体的重复单元(但是,不包括来自具有氨基的不饱和单体的重复单元)的含量为40质量%以上且90质量%以下,来自阳离子性不饱和单体的重复单元的含量为10质量%以上且60质量%以下。



[0022]



[0023] (通式(5)和(6)中, R^{21} 分别独立地表示碳原子数为1以上且22以下的烷基或碳原子数为6以上且14以下的芳基, R^{22} 表示含有自由基反应性官能团的烷基。p表示2以上且4000以下的数, q表示2以上且500以下的数。式中, p个重复单元和q个重复单元的结合方式是, 各个重复单元以嵌段方式连接或以无规方式连接。)

[0024] [3]一种毛发化妆品, 其中, 含有上述[1]所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物。

[0025] [4]上述[1]所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物在毛发化妆品中的用途。

[0026] [5]一种毛发化妆方法, 其中, 将上述[1]所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物施用于毛发上。

[0027] 本发明的有机聚硅氧烷接枝聚合物最适合用于以下的整发方法, 并且在高湿度下也具有高造型保持能力, 其中, 所述整发方法为通过在毛发温度 50°C 以上时对毛发进行了赋形之后, 将毛发的温度冷却至小于 50°C , 从而将赋形后的发型固定。

[0028] [有机聚硅氧烷接枝聚合物]

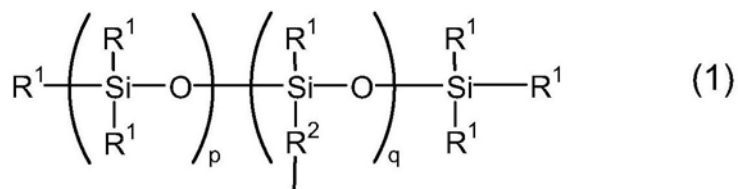
[0029] 本发明的有机聚硅氧烷接枝聚合物(以下也称为“本发明的接枝聚合物”)具有有机聚硅氧烷链段作为主链, 并且具有来自不饱和单体的聚合物链段作为侧链, 有机聚硅氧烷接枝聚合物中所述有机聚硅氧烷链段的含量为35质量%以上且70质量%以下, 在所述来自不饱和单体的聚合物链段中, 含有40质量%以上且90质量%以下的来自玻璃化转变温度 T_g 为 60°C 以上的非离子性不饱和单体的重复单元(但是, 不包括来自具有氨基的不饱和单体的重复单元), 而且含有10质量%以上且60质量%以下的来自阳离子性不饱和单体的重复单元。

[0030] 在本发明的接枝聚合物中, 优选在构成主链的有机聚硅氧烷链段的任意的硅原子上经由包含杂原子的亚烷基结合2个以上的侧链, 进一步优选在不包括两末端的1个以上的硅原子上经由上述亚烷基结合2个以上的侧链, 更优选在不包括两末端的2个以上的硅原子上经由上述亚烷基结合2个以上的侧链。

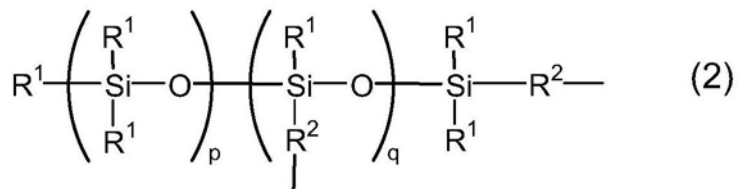
[0031] <有机聚硅氧烷链段>

[0032] 本发明的接枝聚合物具有有机聚硅氧烷链段作为主链。

[0033] 有机聚硅氧烷链段的化学结构没有特别地限定, 作为优选的具体例子, 可以列举下述通式(1)或(2)所表示的改性有机聚硅氧烷链段。



[0034]



[0035] 式中, R^1 分别独立地表示碳原子数为1以上且22以下的烷基或者碳原子数为6以上且14以下的芳基, R^2 表示包含或不包含杂原子的亚烷基。p表示2以上且4000以下的数, q表示2以上且500以下的数。式中, p个重复单元和q个重复单元的结合方式是, 各个重复单元以嵌段方式连接, 或者以无规方式连接。

[0036] 在所述通式(1)和(2)中, 作为 R^1 所表示的烷基, 可以列举直链、支链或环状的烷基, 关于 R^1 所表示的烷基的碳原子数, 从将本发明的接枝聚合物配合于毛发化妆品中时的配方的稳定性(以下也称为“本发明的接枝聚合物的水分散性”)的观点出发, 优选为1以上且10以下, 进一步优选为6以下。作为 R^1 所表示的烷基的具体例子, 可以列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十二烷基等。

[0037] R^1 所表示的芳基的碳原子数, 从本发明的接枝聚合物的水分散性的观点出发, 优选为6以上且12以下, 进一步优选为9以下。作为 R^1 所表示的芳基的具体例子, 可以列举苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、联苯基、蒽基、菲基等。

[0038] 其中, 作为 R^1 , 从本发明的接枝聚合物的水分散性的观点出发, 优选为碳原子数为1~6的直链或支链的烷基, 进一步优选为碳原子数为1~3的直链或支链的烷基, 更加优选为甲基。

[0039] 所述通式(1)和(2)中, p表示2以上且4000以下的数, q表示2以上且500以下的数。从用含有本发明的有机聚硅氧烷接枝聚合物的毛发化妆品(以下也称为“本发明的毛发化妆品”)将毛发定型之后的毛发的触感的观点出发, p优选为50以上, 进一步优选为100以上, 更加优选为150以上, 另外, 优选为2000以下, 进一步优选为1500以下, 更加优选为1000以下的数。从本发明的接枝聚合物的水分散性的观点出发, q优选为3以上, 进一步优选为5以上, 另外, 从本发明的毛发化妆品的定型能力的观点出发, 优选为50以下, 进一步更优选为30以下的数。

[0040] 所述通式(1)和(2)中, 包含或不包含杂原子的亚烷基(R^2)的一部分或全部起到主链与侧链即来自不饱和单体的聚合物链段之间的连接基团的作用。在存在没有与来自不饱和单体的共聚物链段结合的包含或不包含杂原子的亚烷基的情况下, 该包含或不包含杂原子的亚烷基与主链和氢原子结合。

[0041] 在本发明中, 包含或不包含杂原子的亚烷基的碳原子数, 从制造本发明的接枝聚合物时原料的获取性的观点出发, 优选为2以上, 进一步优选为3以上。另外, 包含或不包含杂原子的亚烷基的碳原子数, 从本发明的接枝聚合物的水分散性的观点出发, 优选为20以

下,进一步优选为15以下,更加优选为10以下,进一步更优选为8以下。

[0042] 在本发明中,包含或不包含杂原子的亚烷基也可以被选自氧原子、硫原子、-NH-、-COO-、-NHCO-、以及-NR³CO-中的1个以上的原子或官能团分割。即,包含或不包含杂原子的亚烷基可以是“(亚烷基部分1)-(上述原子或官能团)-(亚烷基部分2)”这样的结构,在该情况下,包含或不包含杂原子的亚烷基的碳原子数是指亚烷基部分1的碳原子数与亚烷基部分2的碳原子数之和。在此,R³是碳原子数为1~3的烷基。在包含或不包含杂原子的亚烷基的亚烷基被分割的情况下,从本发明的接枝聚合物的制造的容易性的观点出发,优选由-NHCO-分割。

[0043] 在本发明中,包含或不包含杂原子的亚烷基上也可以取代有选自羟基、氨基、烷基(碳原子数为1以上且3以下)氨基、二烷基(碳原子数为1以上且3以下)氨基、氨基与碳原子数为2~4的脂肪酸脱水缩合而得到的酰胺基、羧基、烷基(碳原子数为1以上且3以下)酯中的1个以上的1价基团。在该情况下,包含或不包含杂原子的亚烷基的碳原子数中不包括所述取代基的碳原子数。从制造本发明的接枝聚合物时原料获取的容易性的观点出发,包含或不包含杂原子的亚烷基上优选取代有选自乙酰胺基、烷基(碳原子数为1以上且3以下)氨基、以及氨基中的1个以上的1价基团。

[0044] 在本发明中,包含或不包含杂原子的亚烷基上也可以取代有选自-O-、-S-、-NH-、-NR¹⁴-、以及-COO-中的2价的杂原子或包含杂原子的2价的基团。在此,R¹⁴是取代有或不取代有二甲基氨基的烷基(碳原子数为1以上且3以下)。在包含或不包含杂原子的亚烷基作为与来自不饱和单体的聚合物链段的连接基团起作用的情况下,该杂原子或包含杂原子的2价的基团与来自不饱和单体的聚合物链段结合。在其它情况下与氢原子结合。

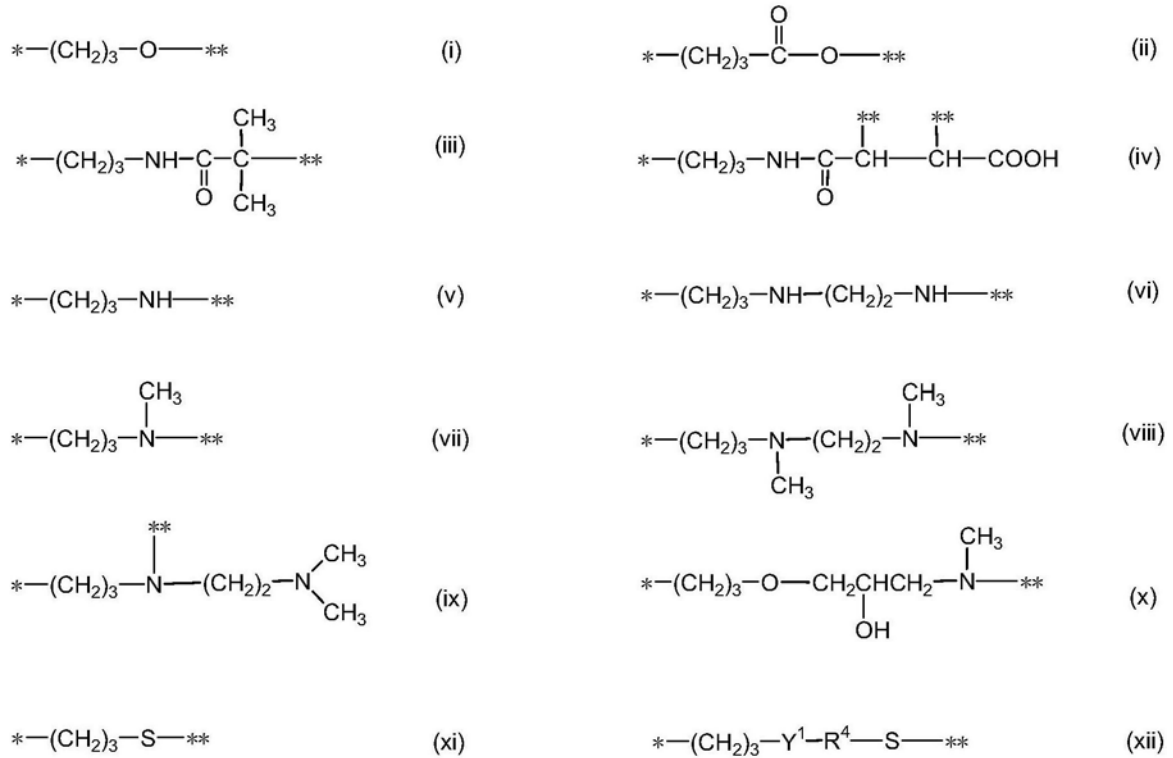
[0045] 从本发明的接枝聚合物的制造的容易性的观点出发,包含或不包含杂原子的亚烷基上优选取代有-S-。

[0046] 包含或不包含杂原子的亚烷基(R²)经由该杂原子,优选经由氮原子、氧原子或硫原子,进一步优选经由硫原子,与来自不饱和单体的聚合物链段结合。

[0047] 因此,R²所表示的“包含或不包含杂原子的亚烷基”中,除了包括(i)无取代的亚烷基;(ii)由选自氧原子、硫原子、-NH-、-COO-、-NHCO-、以及-NR³CO-中的1个以上的原子或官能团分割的亚烷基;(iii)选自羟基、氨基、烷基(碳原子数为1以上且3以下)氨基、二烷基(碳原子数为1以上且3以下)氨基、氨基与碳原子数为2~4的脂肪酸脱水缩合而得到的酰胺基、羧基以及烷基(碳原子数为1以上且3以下)酯基中的1种以上的基团取代后的亚烷基;(iv)选自-O-、-S-、-NH-、-NR¹⁴-以及-COO-中的2价的杂原子或者包含杂原子的2价的基团取代后的亚烷基以外,还包括由上述(ii)、(iii)、(iv)的组合构成的亚烷基。

[0048] 在本发明中,作为包含或不包含杂原子的亚烷基的具体例子,可以列举下述式(i)~(xii)。其中,从本发明的接枝聚合物的制造上的容易性的观点出发,优选为下述式(xi)和(xii),进一步优选为下述式(xii)。

[0049]



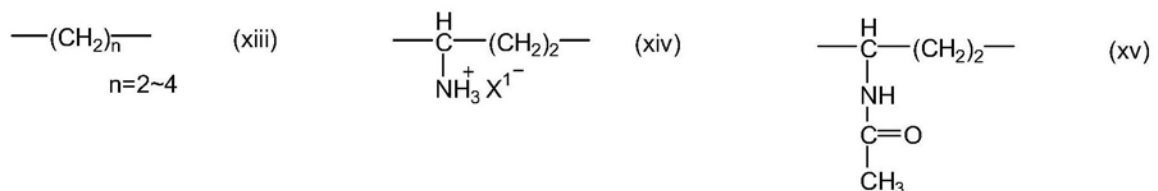
[0050] 式(i)~(xii)中,*表示与所述通式(1)中的硅原子结合的部位,**表示与来自不饱和单体的聚合物链段结合的部位。

[0051] 式(xii)中, Y^1 为选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHC O}-$ 中的一种以上,从本发明的接枝聚合物在制造上的容易性的观点出发,优选为 $-\text{CONH}-$ 或 $-\text{NHC O}-$,更优选为 $-\text{NHC O}-$ 。

[0052] 另外,式(xii)中, R^4 为选自羟基、氨基、烷基(碳原子数为1以上且3以下)氨基、二烷基(碳原子数为1以上且3以下)氨基、氨基与碳原子数为2~4的脂肪酸经脱水缩合而得到的酰胺基、羧基以及烷基(碳原子数为1以上且3以下)酯基中的1种以上的1价的取代基取代或不取代的亚烷基。作为 R^4 的亚烷基中可以取代的取代基,从制造时的原料获取性的观点出发,优选为乙酰胺基、烷基(碳原子数为1以上且3以下)氨基、以及氨基。从本发明的接枝聚合物在制造上的容易性的观点出发, R^4 的亚烷基的碳原子数优选为2以上,进一步优选为3以上。另外,从本发明的接枝聚合物的水分散性的观点出发, R^4 的亚烷基的碳原子数优选为15以下,进一步优选为10以下,更加优选为6以下。

[0053] 作为 R^4 的具体例子,可以列举下述式(xiii)~(xv)。

[0054]



[0055] 式(xiv)中, X^{1-} 表示氯离子、溴离子等卤离子、醋酸根离子、碳原子数为1以上且3以下的烷基硫酸根离子等阴离子。

[0056] <来自不饱和单体的聚合物链段>

[0057] (来自T_g为60℃以上的非离子性不饱和单体的重复单元)

[0058] 本发明的有机聚硅氧烷接枝聚合物具有来自不饱和单体的聚合物链段作为侧链。从用本发明的毛发化妆品将毛发生定型的情况下在高湿度下的定型保持性的观点出发,在来自不饱和单体的聚合物链段中,含有来自T_g为60℃以上的非离子性不饱和单体的重复单元(但是,不包括来自具有氨基的不饱和单体的重复单元)40质量%以上,优选为45质量%以上,进一步优选为50质量%以上。另外,从用本发明的毛发化妆品将毛发生定型的情况下定型后的毛发的触感的观点出发,含有90质量%以下,优选含有85质量%以下,进一步优选含有80质量%以下。

[0059] 另外,来自具有氨基的不饱和单体的重复单元,由于根据产品中的环境以及使用时的环境而会发生质子化,从而变成不是来自非离子性不饱和单体的重复单元,因此,其不包括在本发明的“来自非离子性不饱和单体的重复单元”中。

[0060] 所述非离子性单体的T_g,从用本发明的毛发化妆品将毛发生定型的情况下的定型能力以及高湿度下的定型保持性的观点出发,优选为80℃以上,进一步优选为100℃以上,更加优选为110℃以上,另外,优选为190℃以下,进一步优选为170℃以下,更加优选为150℃以下。

[0061] 本发明中的不饱和单体的T_g是指将该单体聚合而得到的均聚物的T_g,在本发明中,“T_g为60℃以上的非离子性不饱和单体”是指在Wiley-Interscience公司出版的《聚合物手册(Polymer handbook)》第4版,第1卷VI/193-VI/277中记载的T_g为60℃以上的不饱和单体。另外,在本发明中,来自不饱和单体的重复单元是指在将该不饱和单体聚合的情况下得到的均聚物中的重复单元结构。

[0062] 作为T_g为60℃以上的非离子性不饱和单体(但是,不包括具有氨基的不饱和单体)的具体例子,例如可以列举丙烯酸酯化合物、丙烯酰胺化合物、甲基丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酰胺化合物、苯乙烯化合物等。

[0063] 作为丙烯酸酯化合物的具体例子,可以列举金刚烷基丙烯酸酯、4-联苯基丙烯酸酯、叔丁基丙烯酸酯、2-叔丁基苯基丙烯酸酯、4-叔丁基苯基丙烯酸酯、3,5-二甲基金刚烷基丙烯酸酯、二茂铁基乙基丙烯酸酯、二茂铁基甲基丙烯酸酯、2,2,2-三氟乙基 α -氟丙烯酸酯、2,2,3,3-四氟丙基 α -氟丙烯酸酯、2,2,3,3,3-五氟丙基 α -氟丙烯酸酯、异冰片基丙烯酸酯、4-甲氧基羰基苯基丙烯酸酯、2-萘基丙烯酸酯、五溴苄基丙烯酸酯、五氯苄基丙烯酸酯等。

[0064] 作为丙烯酰胺化合物的具体例子,可以列举丙烯酰胺、N-仲丁基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、N,N-二异丙基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、异己基丙烯酰胺、异辛基丙烯酰胺、N-(1-甲基丁基)丙烯酰胺、N-甲基-N-苯基丙烯酰胺、N-(4-哌啶基)丙烯酰胺等。

[0065] 作为甲基丙烯酸酯化合物的具体例子,可以列举金刚烷基甲基丙烯酸酯、4-叔丁基环己基甲基丙烯酸酯、仲丁基甲基丙烯酸酯、叔丁基甲基丙烯酸酯、4-叔丁基苯基甲基丙烯酸酯、2-氯乙基甲基丙烯酸酯、2-氰基乙基甲基丙烯酸酯、4-氰基甲基苯基甲基丙烯酸酯、4-氰基苯基甲基丙烯酸酯、环丁基甲基丙烯酸酯、环己基甲基丙烯酸酯、环辛基甲基丙烯酸酯、环戊基甲基丙烯酸酯、2-十氢萘基甲基丙烯酸酯、3,5-二甲基金刚烷基甲基丙烯酸酯、3,3-二甲基-2-丁基甲基丙烯酸酯、乙基甲基丙烯酸酯、二茂铁基乙基甲基丙烯酸酯、二茂铁基甲基甲基丙烯酸酯、2,2,2-三氟乙基甲基丙烯酸酯、2,2,3,3-四氟丙基甲基丙烯酸酯

酯、2,2,3,3,3-五氟丙基甲基丙烯酸酯、缩水甘油基甲基丙烯酸酯、2-羟基丙基甲基丙烯酸酯、2-羟基乙基甲基丙烯酸酯、异冰片基甲基丙烯酸酯、异丙基甲基丙烯酸酯、4-甲氧基羰基苯基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸苯酯、1,1,1-三氟-2-丙基甲基丙烯酸酯、3,3,5-三甲基环己基甲基丙烯酸酯、三甲基甲硅烷基甲基丙烯酸酯、2,3-二甲苯基甲基丙烯酸酯、2,6-二甲苯基甲基丙烯酸酯等。

[0066] 作为甲基丙烯酰胺化合物的具体例子,可以列举4-丁氧基羰基苯基甲基丙烯酰胺、N-叔丁基甲基丙烯酰胺、N-羧基苯基甲基丙烯酰胺、4-乙氧基羰基苯基甲基丙烯酰胺、4-甲氧基羰基苯基甲基丙烯酰胺等。

[0067] 作为苯乙烯化合物的具体例子,可以列举4-乙酰基苯乙烯、4-对茴香酰基苯乙烯、4-苯甲酰基苯乙烯、(2-苯甲酰氧基甲基)苯乙烯、3-(4-联苯基)苯乙烯、4-(4-联苯基)苯乙烯、5-溴-2-乙氧基苯乙烯、5-溴-2-甲氧基苯乙烯、4-溴苯乙烯、2-丁氧基羰基苯乙烯、4-丁氧基羰基苯乙烯、2-丁氧基甲基苯乙烯、5-叔丁基-2-甲基苯乙烯、4-仲丁基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、4-丁酰基苯乙烯、2-羧基苯乙烯、4-羧基苯乙烯、4-氯-3-氟苯乙烯、4-氯-2-甲基苯乙烯、4-氯-3-甲基苯乙烯、2-氯苯乙烯、3-氯苯乙烯、4-氯苯乙烯、4-氰基苯乙烯、2,4-二氯苯乙烯、2,5-二氯苯乙烯、2,6-二氯苯乙烯、3,4-二氯苯乙烯、2,5-氟苯乙烯、2,4-二异丙基苯乙烯、2,5-二异丙基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,5-二甲基苯乙烯、3,4-二甲基苯乙烯、3,5-二甲基苯乙烯、2-乙氧基羰基苯乙烯、4-乙氧基羰基苯乙烯、2-乙氧基甲基苯乙烯、4-乙氧基苯乙烯、2-乙基苯乙烯、2-氟-5-甲基苯乙烯、4-氟苯乙烯、4-己酰基苯乙烯、4-己酰基羰基苯乙烯、2-羟基甲基苯乙烯、4-羟基苯乙烯、2-异丁氧基羰基苯乙烯、4-异丁氧基羰基苯乙烯、2-异戊氧基羰基苯乙烯、2-异戊氧基甲基苯乙烯、2-甲氧基羰基苯乙烯、4-甲氧基羰基苯乙烯、2-甲氧基甲基苯乙烯、4-甲氧基甲基苯乙烯、4-甲氧基-2-甲基苯乙烯、2-甲氧基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2,3,4,5,6-五氟苯乙烯、2-戊氧基羰基苯乙烯、全氟苯乙烯、2-苯氧基羰基苯乙烯、4-苯氧基苯乙烯、4-苯基乙酰基苯乙烯、4-苯基苯乙烯、苯乙烯、2,4,5-三甲基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、新戊基氧基乙烯、甲氧基乙烯等。

[0068] 另外,除了上述以外,还可以列举金刚烷基巴豆酸酯、金刚烷基山梨酸酯、3,5-二甲基金刚烷基巴豆酸酯、4-乙烯基苯酚、N-咪唑乙烯、二茂铁基乙烯、邻苯二甲酰亚胺乙烯、4-吡啶基乙烯、N-乙烯基吡咯烷酮等。

[0069] 其中,从用本发明的毛发化妆品将毛发定型的情况下的定型能力以及高湿度下的定型保持性的观点出发,优选为选自叔丁基丙烯酸酯、丙烯酰胺、N-仲丁基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、N,N-二丁基丙烯酰胺、N,N-二异丙基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、异己基丙烯酰胺、异辛基丙烯酰胺、N-(1-甲基丁基)丙烯酰胺、仲丁基甲基丙烯酸酯、叔丁基甲基丙烯酸酯以及N-叔丁基甲基丙烯酰胺中的1种以上,进一步优选为选自叔丁基丙烯酸酯、N-叔丁基丙烯酰胺、叔丁基甲基丙烯酸酯、以及N-叔丁基甲基丙烯酰胺中的1种以上,更加优选为N-叔丁基丙烯酰胺。

[0070] 来自Tg为60℃以上的非离子性不饱和单体的重复单元可以为一种,也可以将2种以上混合。

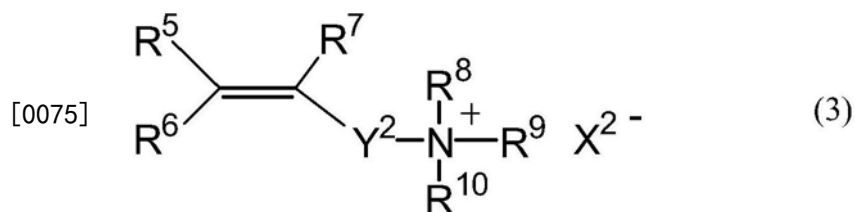
[0071] (来自阳离子性不饱和单体的重复单元)

[0072] 对于本发明的有机聚硅氧烷接枝聚合物的侧链即来自不饱和单体的聚合物链段

而言,从用本发明的毛发化妆品将毛发定型的情况下的定型能力以及洗发时本发明的有机聚硅氧烷接枝聚合物的除去容易性(以下也称为“清洁性”)的观点出发,除了上述T_g为60℃以上的非离子性不饱和单体以外,而且含有来自阳离子性不饱和单体的重复单元10质量%以上,优选含有15质量%以上,进一步优选含有20质量%以上。另外,从用本发明的毛发化妆品将毛发定型的情况下的定型能力的观点出发,含有60质量%以下,优选含有55质量%以下,进一步优选含有50质量%以下。

[0073] 在本发明中,阳离子性不饱和单体是指具有阳离子性官能团的不饱和单体,阳离子性官能团中除了包括如季铵基、吡啶鎓基等的不依赖于环境而具有正电荷的官能团以外,还包括如伯、仲或叔氨基以及吡啶基(pyridino)等的根据环境而发生质子化从而具有正电荷的官能团。

[0074] 作为该阳离子性不饱和单体,从用本发明的毛发化妆品将毛发定型的情况下的定型能力以及清洁性的观点出发,优选为下述通式(3)所表示的化合物。



[0076] 式中,R⁵、R⁶、R⁷分别独立地表示氢原子或甲基,R⁸、R⁹、R¹⁰分别独立地表示氢原子或碳原子数为1~3的烷基。从在制造本发明的有机聚硅氧烷接枝聚合物时的原料获取性的观点出发,R⁵和R⁶优选为氢原子。从在制造本发明的有机聚硅氧烷接枝聚合物时的原料获取性的观点出发,R⁸和R⁹优选为甲基或乙基。从在制造本发明的有机聚硅氧烷接枝聚合物时的原料获取性的观点出发,R¹⁰优选为氢原子。Y²为选自碳原子数为1~12的亚烷基、-COOR¹¹-、-CONHR¹¹-、-OCOR¹¹-、-R¹²-OCO-R¹¹-中的基团。在此,R¹¹、R¹²分别独立地为碳原子数为1~5的亚烷基,从在制造本发明的有机聚硅氧烷接枝聚合物时的原料获取性的观点出发,R¹¹优选为碳原子数为2~3的亚烷基,R¹²优选为亚甲基。从在制造本发明的有机聚硅氧烷接枝聚合物时的原料获取性的观点出发,Y²更优选为-COOR¹¹-、-CONHR¹¹-。

[0077] X²⁻表示氯离子、溴离子等卤离子;碳原子数为1以上且3以下的烷基硫酸离子、醋酸离子、乳酸离子、苯甲酸离子、己二酸离子、甲酸离子、苹果酸离子、乙醇酸离子等有机酸离子等阴离子。从用本发明的毛发化妆品将毛发定型的情况下定型后的毛发的触感、以及高湿度下的定型保持性的观点出发,优选为碳原子数为1以上且3以下的烷基硫酸离子、乳酸离子、甲酸离子、苹果酸离子、乙醇酸离子,进一步优选为乳酸离子。

[0078] 另外,在本发明的有机聚硅氧烷接枝聚合物的侧链具有来自通式(3)中R⁸~R¹⁰的至少一个为氢原子的结构式所表示的阳离子性不饱和单体的重复单元的情况下,该重复单元在特定的条件下脱质子化,成为来自非离子性不饱和单体的重复单元,即使该单体的T_g为60℃以上,在本发明中也不将来自该单体的重复单元看作本发明的来自T_g为60℃以上的非离子性不饱和单体的重复单元,而看作来自阳离子性不饱和单体的重复单元。

[0079] 另外,在本发明的有机聚硅氧烷接枝聚合物的侧链具有来自通式(3)中R⁸~R¹⁰的至少一个为氢原子的结构式所表示的阳离子性不饱和单体的重复单元的情况下,该重复单元的一部分也可以脱质子化。

[0080] 作为本发明的阳离子性不饱和单体的具体例子,可以列举二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酸酯、二乙基氨基丙基(甲基)丙烯酸酯、二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、二乙基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、2-乙基吡啶、4-乙基吡啶以及将这些用 H^+X^{2-} 所表示的酸中和后的结构。在此, X^{2-} 表示与上述通式(3)中的 X^{2-} 相同的意思。进一步,可以列举反离子中具有 X^{2-} 的(甲基)丙烯酰氧基乙基三甲基铵、(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲基铵、(甲基)丙烯酰基氨基乙基三甲基铵、(甲基)丙烯酰基氨基丙基三甲基铵、二烯丙基二甲基铵、1-乙基-4-乙基吡啶鎓、1,2-二甲基-5-乙基吡啶鎓等。

[0081] 其中,优选为二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺。

[0082] (来自其它不饱和单体的重复单元)

[0083] 在本发明的有机聚硅氧烷接枝聚合物中,在侧链的来自不饱和单体的聚合物中,也可以含有1种以上的来自 T_g 为 60°C 以上的非离子性不饱和单体以外并且阳离子性不饱和单体以外的不饱和单体的重复单元。作为来自 T_g 为 60°C 以上的非离子性不饱和单体以外并且阳离子性不饱和单体以外的不饱和单体的重复单元,没有特别地限定,只要是来自能够与 T_g 为 60°C 以上的非离子性不饱和单体和阳离子性不饱和单体共聚的不饱和单体的重复单元即可。作为能够与 T_g 为 60°C 以上的非离子性不饱和单体和阳离子性不饱和单体共聚的不饱和单体,可以列举烯烃、卤化烯烃、乙烯基酯、 T_g 小于 60°C 的(甲基)丙烯酸酯类、 T_g 小于 60°C 的(甲基)丙烯酰胺类等。

[0084] 侧链的来自不饱和单体的聚合物链段中,来自 T_g 为 60°C 以上的非离子性不饱和单体的重复单元的组成与来自阳离子性不饱和单体的重复单元的组成之和,从用本发明的毛发化妆品将毛发生定型的情况下的定型能力和定型后的毛发的触感、以及高湿度下的定型保持性和洗发时的本发明的有机聚硅氧烷接枝聚合物的除去容易性的观点出发,优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,更加优选为90质量%以上,进一步更优选为95质量%以上,优选为100质量%。

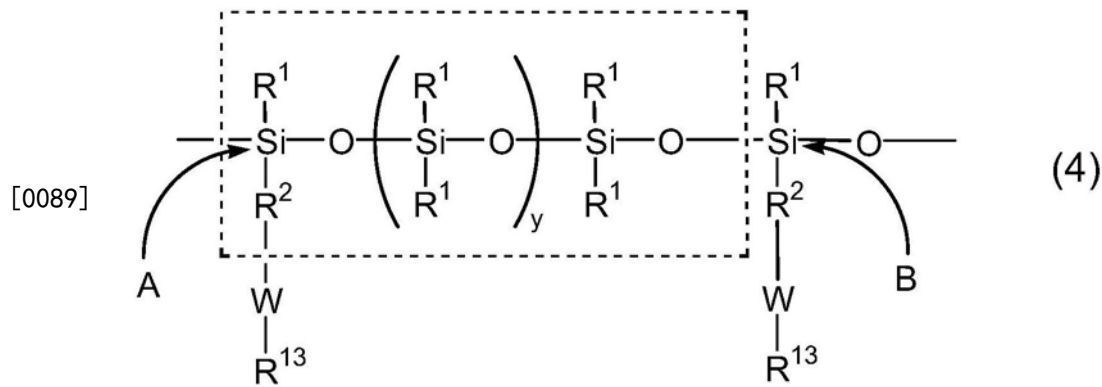
[0085] <有机聚硅氧烷接枝聚合物的构成>

[0086] 本发明的有机聚硅氧烷接枝聚合物中的有机聚硅氧烷链段的含量,从用本发明的毛发化妆品将毛发生定型的情况下的定型能力和定型后的毛发的触感、以及高湿度下的定型保持性的观点出发,为35质量%以上,优选为40质量%以上,进一步优选为45质量%以上,另外,从用本发明的毛发化妆品将毛发生定型的情况下的定型能力和高湿度下的定型保持性的观点出发,为70质量%以下,进一步优选为65质量%以下,更加优选为60质量%以下。

[0087] 另外,相邻的来自不饱和单体的聚合物链段之间的有机聚硅氧烷链段的数均分子量(MNg)(以下有时称为“接枝点之间分子量”),从用本发明的毛发化妆品将毛发生定型的情况下的定型能力和高湿度下的定型保持性的观点出发,优选为500以上,进一步优选为700以上,更加优选为1000以上,进一步更优选为1500以上,另外,优选为2万以下,进一步优选为1万以下,更加优选为4000以下,进一步更优选为3000以下。

[0088] 在此,“相邻的来自不饱和单体的聚合物链段之间的有机聚硅氧烷链段”是如下述式所示的,从来自不饱和单体的聚合物链段对于有机聚硅氧烷链段的结合点(结合点A)开始到与之相邻的来自不饱和单体的聚合物链段对于有机聚硅氧烷链段的结合点(结合点B)为止的2点之间用虚线围起来的部分,是指由1个 $R^1\text{SiO}$ 单元和1个 R^2 和 $y+1$ 个 $R^1_2\text{SiO}$ 单元构成

的链段。



[0090] 式中, R^1 分别独立地表示碳原子数为1~22的烷基或者碳原子数为6~14的芳基, R^2 表示含有或不含有杂原子的亚烷基, $-W-R^{13}$ 表示来自不饱和单体的聚合物链段, R^{13} 表示聚合引发剂的残基, y 表示正数。

[0091] 接枝点之间分子量是上述式中用虚线包围起来的部分的分子量的平均值, 可以理解为每1摩尔来自不饱和单体的聚合物链段所对应的有机聚硅氧烷链段的质量(克/摩尔)。在由后述的自由基反应性有机聚硅氧烷制造本发明的接枝聚合物, 并且所有的自由基反应性官能团与来自不饱和单体的聚合物结合的情况下, 认为接枝点之间分子量与每单位质量的自由基反应性有机聚硅氧烷中存在的自由基反应性官能团摩尔数(摩尔/克)的倒数的值相同。

[0092] 另外, 构成主链的有机聚硅氧烷链段的重均分子量 (MW_{si}), 从后述的自由基反应性有机聚硅氧烷的获取性以及用本发明的毛发化妆品将毛发定型的情况下的定型能力的观点出发, 优选为5000以上, 优选为1万以上, 更加优选为2万以上, 另外, 从本发明的接枝聚合物的水分散性的观点出发, 优选为20万以下, 进一步优选为15万以下, 更加优选为10万以下, 进一步更优选为6万以下。

[0093] 在由后述的自由基反应性有机聚硅氧烷制造本发明的有机聚硅氧烷接枝聚合物的情况下, 由于有机聚硅氧烷链段具有与自由基反应性有机聚硅氧烷相同的骨架, 因此, MW_{si} 与自由基反应性有机聚硅氧烷的重均分子量 (MW_{ra}) 大致相同, 在本发明中看作相同。另外, MW_{ra} 是以实施例中记载的测定条件用凝胶过滤色谱法 (GPC) 进行测定, 聚苯乙烯换算后的值。

[0094] <有机聚硅氧烷接枝聚合物的制造方法>

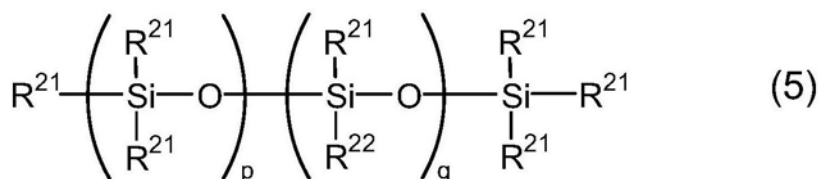
[0095] 接着, 对本发明的接枝聚合物的制造方法进行说明。对于本发明的接枝聚合物的制造方法没有特别的限制, 例如可以列举: (i) 使具有反应性官能团的有机聚硅氧烷与来自不饱和单体的聚合物链段进行反应的graft-onto法(高分子反应法), 其中, 所述来自不饱和单体的聚合物链段在末端具有能够与上述反应性官能团进行反应的官能团; (ii) 在自由基反应性有机聚硅氧烷的存在下使不饱和单体进行自由基聚合的graft-from法等。其中, 从制造时降低负荷的观点出发, 优选为(ii)在自由基反应性有机聚硅氧烷的存在下使不饱和单体进行自由基聚合的graft-from法。

[0096] 以下, 关于通过graft-from法的本发明的接枝聚合物的制造方法进行说明。

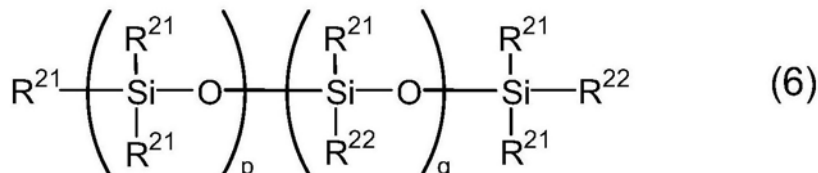
[0097] (自由基反应性有机聚硅氧烷)

[0098] 本发明的接枝聚合物可以通过在下述通式(5)或(6)所示的自由基反应性有机聚

硅氧烷的存在下,使包含玻璃化转变温度 T_g 为 60°C 以上的非离子性不饱和单体和阳离子性不饱和单体的不饱和单体进行自由基聚合的方法来进行制造。



[0099]



[0100] 式中, R^{21} 分别独立地表示碳原子数为1~22的烷基或碳原子数为6~14的芳基, R^{22} 表示含有自由基反应性官能团的烷基(以下也称为“含自由基反应性基团的烷基”)。

[0101] 所述通式(5)和(6)中, R^{21} 的优选实施方式与所述通式(1)和(2)中的 R^1 的优选实施方式相同。

[0102] 所述通式(5)和(6)中的 p 和 q 分别与通式(1)和(2)的 p 和 q 表示相同意思,优选的实施方式分别与所述通式(1)和(2)中的 p 和 q 的优选实施方式相同。

[0103] 本发明中的自由基反应性官能团是指能够产生自由基的官能团,例如可以列举乙烯性不饱和基团、氯基团或溴基团等卤素基团、巯基(sulfanyl)(硫氢基)等。其中,从与不饱和单体的反应性、分子量控制的观点出发,优选具有巯基。

[0104] 在通式(5)和(6)中, R^{22} 所示的含自由基反应性基团的烷基的碳原子数,从自由基反应性有机聚硅氧烷获取的容易性的观点出发,优选为2以上,进一步优选为3以上,另外,从本发明的接枝聚合物的水分散性的观点出发,优选为20以下,进一步优选为15以下,更加优选为10以下,进一步更优选为8以下。

[0105] 另外,在本发明中,含自由基反应性基团的烷基的碳原子数中,不包含自由基反应性官能团具有碳的情况下的自由基反应性官能团的碳原子数,另外,即使在含自由基反应性基团的烷基由所述1价的基团取代的情况下,也不包含该1价基团的碳原子数。

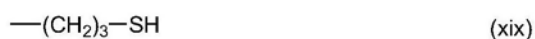
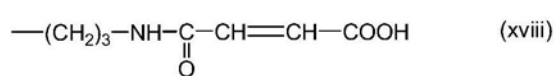
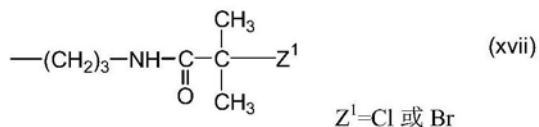
[0106] 通式(5)和(6)中, R^{22} 所示的含自由基反应性基团的烷基也可以被选自羟基、氨基、烷基(碳原子数为1以上且3以下)氨基、二烷基(碳原子数为1以上且3以下)氨基、氨基与碳原子数为2~4的脂肪酸经脱水缩合而得到的酰胺基、羧基以及烷基(碳原子数为1以上且3以下)酯基中的1种以上的取代基取代。这些取代基中,从自由基反应性有机聚硅氧烷制造时原料获取的容易性的观点出发,优选为乙酰氨基、烷基(碳原子数为1以上且3以下)氨基、或者氨基。

[0107] 通式(5)和(6)中, R^{22} 所示的含自由基反应性基团的烷基的烷基也可以被选自氧原子、硫原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 以及 $-\text{NR}^{23}\text{CO}-$ 中的1种以上的原子或官能团分割。在此, R^{23} 是碳原子数为1~3的烷基。在含自由基反应性基团的烷基被分割的情况下,从自由基反应性有机聚硅氧烷的获取性或制造的容易性的观点出发,优选被 $-\text{NHCO}-$ 分割。

[0108] 作为本发明中的含自由基反应性基团的烷基的具体例子,可以列举下述式(xvii)~(xx),其中,从自由基反应性有机聚硅氧烷的制造上或获取的容易性的观点出发,优选为

下述式 (xix) 或 (xx) 。式 (xx) 中的Y²¹和R²⁴及其优选实施方式分别与所述式 (xii) 中的Y¹和R⁴及其优选实施方式相同。

[0109]



[0110] 如上所述,由于自由基反应性有机聚硅氧烷的重均分子量 (MWra) 在本发明中看作与MWsi相同,因此,其优选实施方式也与所述MWsi的优选实施方式相同。

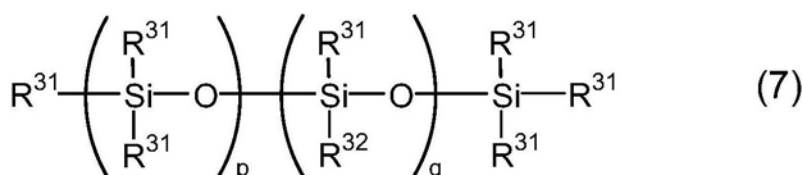
[0111] 另外,MWra是以实施例中记载的测定条件用GPC进行测定,进行了聚苯乙烯换算后的值。

[0112] 每单位质量的自由基反应性有机聚硅氧烷中存在的自由基反应性官能团的摩尔数,从用含有本发明的有机聚硅氧烷接枝聚合物的毛发化妆品将毛发定型的情况下的定型能力以及定型后毛发生状的保持力的提高的观点出发,优选为1/500摩尔/克以下,进一步优选为1/700摩尔/克以下,更加优选为1/1000摩尔/克以下,进一步更优选为1/1500摩尔/克以下,从本发明的接枝聚合物的水分散性的观点出发,优选为1/1万摩尔/克以上,进一步优选为1/5000摩尔/克以上,更加优选为1/3000摩尔/克以上,进一步更优选为1/2500摩尔/克以上。

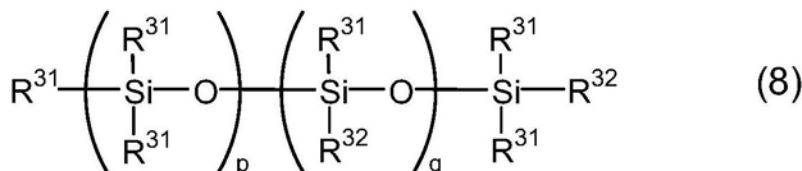
[0113] 自由基反应性基团为巯基的自由基反应性有机聚硅氧烷也可以作为市售品得到,例如有KF-2001 (信越化学工业株式会社制造,重均分子量1.6万、每单位质量中存在的巯基的摩尔数1/1900摩尔/克)等。

[0114] (具有反应性官能团的有机聚硅氧烷)

[0115] 另外,自由基反应性有机聚硅氧烷也可以使下述通式 (7) 或 (8) 所示的具有反应性官能团的有机聚硅氧烷与自由基反应性赋予剂进行反应而得到。作为通式 (7) 和 (8) 所示的具有反应性官能团的有机聚硅氧烷,市售有各种结构的产品,所以容易得到。



[0116]



[0117] 式中,R³¹分别独立地表示碳原子数为1~22的烷基或碳原子数为6~14的芳基,R³²表示具有反应性官能团的烷基(以下也称为“含反应性基团的烷基”)。p和q分别与通式 (5) 和 (6) 的p和q表示相同意思,优选实施方式分别与通式 (5) 和 (6) 中的p和q的优选实施方式相同。

[0118] 通式 (7) 和 (8) 中的R³¹的优选实施方式与通式 (5) 和 (6) 中的R²¹的优选实施方式相

同。

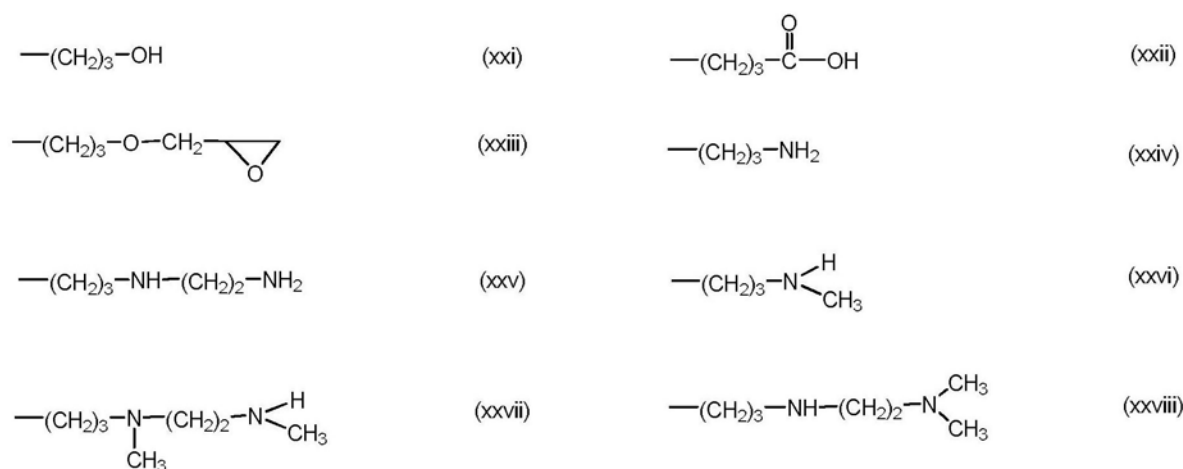
[0119] 本发明中的反应性官能团是指羟基、氨基、羧基或者环氧基。

[0120] 具有反应性官能团的有机聚硅氧烷具有选自羟基、氨基、羧基以及环氧基中的1种以上的取代基。

[0121] 通式(7)和(8)中, R^{32} 所示的含反应性基团的烷基的碳原子数,从具有反应性官能团的有机聚硅氧烷的获取的容易性的观点出发,优选为2以上,进一步优选为3以上,另外,从本发明的接枝聚合物的水分散性的观点出发,优选为15以下,进一步优选为10以下,更加优选为5以下。

[0122] 作为本发明中的含反应性基团的烷基的具体例子,可以列举下述式 (xxi) ~ (xxviii),从获取性的观点出发,优选为选自 (xxi) ~ (xxiv) 中的一种以上,从反应性的观点出发,更优选为 (xxiv)。

[0123]



[0124] 具有反应性官能团的有机聚硅氧烷的重均分子量 (MW_{sim}),从用含有本发明的有机聚硅氧烷接枝聚合物的毛发化妆品将毛发定型的情况下的定型能力以及定型后毛发形状的保持力的观点出发,优选为3000以上,进一步优选为5000以上,更加优选为1万以上,进一步更优选为2万以上,另外,从本发明的接枝聚合物的水分散性的观点出发,优选为20万以下,进一步优选为15万以下,更加优选为10万以下,进一步更优选为6万以下。

[0125] 另外,本发明中的 MW_{sim} 是以实施例记载的测定条件用GPC进行测定,并进行了聚苯乙烯换算的值。

[0126] 每单位质量的具有反应性官能团的有机聚硅氧烷中存在的反应性官能团的摩尔数,从用含有本发明的有机聚硅氧烷接枝聚合物的毛发化妆品将毛发定型的情况下的定型能力以及定型后毛发形状的保持力的提高的观点出发,优选为1/500摩尔/克以下,进一步优选为1/700摩尔/克以下,更加优选为1/1000摩尔/克以下,进一步更优选为1/1500摩尔/克以下,另外,从本发明的接枝聚合物的水分散性的观点出发,优选为1/1万摩尔/克以上,进一步优选为1/5000摩尔/克以上,更加优选为1/3000摩尔/克以上,进一步更优选为1/2500摩尔/克以上。

[0127] (自由基反应性赋予剂)

[0128] 本发明中的自由基反应性赋予剂,是指与具有反应性官能团的有机聚硅氧烷的反应性官能团反应,在具有反应性官能团的有机聚硅氧烷上附加自由基反应性官能团的制

剂。

[0129] 作为自由基反应性赋予剂,可以列举在分子内具有自由基反应性官能团和选自羧基、酯基、环氧基、羟基以及内酯类中的一种以上的官能团的化合物,以及具有或不具有取代基的硫代内酯类。

[0130] 自由基反应性赋予剂的自由基反应性官能团及其优选实施方式,与所述自由基反应性有机聚硅氧烷的自由基反应性官能团及其优选实施方式相同。其中,从聚合时的反应性的观点出发,自由基反应性赋予剂优选具有巯基(硫氢基),例如可以列举3-巯基丙酸等在分子内具有巯基和羧基的化合物、 γ -丁内酯硫醇等具有巯基的内酯类等。另外,作为具有或不具有取代基的硫代内酯,可以列举 γ -硫代丁内酯、N-乙酰基-DL-同型半胱氨酸硫代内酯、DL-同型半胱氨酸硫代内酯盐酸盐等。其中,作为自由基反应性赋予剂,从与反应性有机聚硅氧烷的反应性、聚合时的反应性的观点出发,更优选为N-乙酰基-DL-同型半胱氨酸硫代内酯。

[0131] 自由基反应性赋予剂的使用量相对于具有反应性官能团的有机聚硅氧烷的反应性官能团的总量,从反应性的观点出发,优选为0.8当量以上,进一步优选为0.9当量以上,更加优选为0.95当量以上,从降低反应后未反应的自由基反应性赋予剂的观点出发,优选为1.2当量以下,进一步优选为1.1当量以下,更加优选为1.05当量以下。

[0132] (自由基反应性有机聚硅氧烷的制造)

[0133] 在自由基反应性赋予剂和具有反应性官能团的有机聚硅氧烷的反应中,也可以使用溶剂。

[0134] 作为溶剂,可以列举甲醇、乙醇、异丙醇等醇类,丙酮、甲乙酮等酮类,乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类,己烷、环己烷等烃类,二乙基醚、四氢呋喃等醚类,苯、甲苯等芳香族化合物,二氯甲烷、氯仿等卤化烃等。

[0135] 从降低环境负荷的观点出发,优选不使用溶剂。

[0136] 从反应性的观点出发,反应温度优选为50℃以上,进一步优选为70℃以上,更加优选为90℃以上,从得到的自由基反应性聚硅氧烷的化学稳定性的观点出发,反应温度优选为200℃以下,进一步优选为150℃以下,更加优选为120℃以下。

[0137] 从使反应充分地进行的观点出发,反应时间优选为1小时以上,进一步优选为2小时以上,从生产性的观点出发,优选为10小时以下,进一步优选为5小时以下。

[0138] 从得到的自由基反应性有机聚硅氧烷的反应性的观点出发,反应优选进行至反应性有机聚硅氧烷的官能团与自由基反应性赋予剂的反应进行了50%以上为止,进一步优选进行至进行了80%以上为止,更加优选进行至进行了90%以上为止,进一步更优选进行至进行了95%以上为止。

[0139] 转化率的测定方法根据反应中所用的具有反应性官能团的有机聚硅氧烷的反应性官能团以及自由基反应性赋予剂而不同,可以通过任一公知的方法进行测定。例如,在具有反应性官能团的有机聚硅氧烷的反应性官能团为氨基,并且自由基反应性赋予剂为硫代内酯类的情况下,氨基转化率可以通过《石油产品总碱值试验方法(高氯酸法)》(JIS K 2501)求得,另外,硫代内酯类的转化率可以使用气相色谱法求得。

[0140] (不饱和单体的聚合)

[0141] 对于在自由基反应性有机聚硅氧烷的存在下使不饱和单体聚合的方法,没有特别

的限定,能够采用本体聚合法、溶液聚合法、悬浮聚合法等,特别优选为溶液聚合法。

[0142] 作为原料的不饱和单体的使用量,从本发明的接枝聚合物的水分散性的观点出发,相对于自由基反应性有机聚硅氧烷和不饱和单体的总量,优选为30质量%以上,进一步优选为35质量%以上,更加优选为40质量%以上,从用本发明的毛发化妆品将毛发定型的情况下的定型能力以及高湿度下的定型保持性的观点出发,优选为65质量%以下,进一步优选为60质量%以下,更加优选为55质量%以下。

[0143] 作为原料的不饱和单体中, T_g 为60°C以上的非离子性不饱和单体(但是不包括具有氨基的不饱和单体)的组成,从用本发明的毛发化妆品将毛发定型后在高湿度下的定型保持性的观点出发,相对于全部不饱和单体的总量,优选为40质量%以上,进一步优选为45质量%以上,更加优选为50质量%以上。另外,从用本发明的毛发化妆品将毛发定型后的毛发的触感的观点出发,作为原料的不饱和单体中, T_g 为60°C以上的不饱和单体(但是不包括具有氨基的不饱和单体)的组成相对于全部不饱和单体的总量,优选为90质量%以下,进一步优选为85质量%以下,更加优选为80质量%以下。

[0144] 作为原料的不饱和单体中的 T_g 为60°C以上的非离子性不饱和单体(但是不包括具有氨基的不饱和单体)的具体例子及其优选实施方式,与所述(来自 T_g 为60°C以上的非离子性不饱和单体的重复单元)一栏中记载的具体例子及其优选实施方式相同。

[0145] 另外,作为原料的不饱和单体中,从用本发明的毛发化妆品将毛发定型之后的定型能力、以及清洁性的观点出发,阳离子性的不饱和单体的组成相对于全部不饱和单体的总量优选为10质量%以上,进一步优选为15质量%以上,更加优选为20质量%以上。另外,从用本发明的毛发化妆品将毛发定型之后的定型能力的观点出发,作为原料的不饱和单体中,阳离子性的不饱和单体的组成相对于全部不饱和单体的总量优选为60质量%以下,进一步优选为55质量%以下,更加优选为50质量%以下。

[0146] 作为原料的不饱和单体中的阳离子性不饱和单体及其优选实施方式,与所述(来自阳离子性不饱和单体的重复单元)一栏中记载的阳离子性不饱和单体及其优选实施方式相同。

[0147] 进一步,作为原料的不饱和单体中也可以含有除所述 T_g 为60°C以上的非离子性不饱和单体和阳离子性不饱和单体以外的不饱和单体。

[0148] 该不饱和单体只要是能够与 T_g 为60°C以上的非离子性不饱和单体和阳离子性不饱和单体共聚的不饱和单体即可。

[0149] 作为具体例子,可以列举烯烃、卤化烯烃、乙烯基酯、 T_g 小于60°C的(甲基)丙烯酸酯类、 T_g 小于60°C的(甲基)丙烯酰胺类等。

[0150] 作为原料的不饱和单体中, T_g 为60°C以上的非离子性不饱和单体和阳离子性不饱和单体的组成之和,从用本发明的毛发化妆品将毛发定型的情况下的定型能力和定型后的毛发的触感、以及高湿度下的定型保持性和洗发时的本发明的有机聚硅氧烷接枝聚合物的除去容易性的观点出发,优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,更加优选为90质量%以上,进一步更优选为95质量%以上,优选为100质量%以下。

[0151] 在以溶液聚合法进行不饱和单体的聚合的情况下,作为所使用的溶剂,只要能够将作为原料的自由基反应性有机聚硅氧烷、不饱和单体以及得到的本发明的接枝聚合物溶解或均匀地分散就没有特别的限制。

[0152] 作为溶剂的具体例子,可以列举水、甲醇、乙醇、异丙醇等醇类、丙酮、甲乙酮等酮类、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类、己烷、环己烷等烃类、二乙基醚、四氢呋喃等醚类、苯、甲苯等芳香族化合物、二氯甲烷、氯仿等卤化烃等。这些可以单独使用或者将2种以上组合使用。

[0153] 其中,从得到具有更均匀的侧链分子量分布的本发明的接枝聚合物的观点出发,优选使用选自水、乙醇、异丙醇等碳原子数为1以上且8以下的醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯等碳原子数为2以上且8以下的酯、二乙基醚、以及四氢呋喃等碳原子数为2以上且8以下的醚中的1种以上的溶剂,在将本发明的接枝聚合物用于毛发化妆品用途等的情况下,从制造时的溶剂被带入产品中的观点出发,进一步优选使用选自乙醇等碳原子数为1以上且3以下的醇中的1种以上。

[0154] 关于溶剂的使用量,只要能够将作为原料的自由基反应性有机聚硅氧烷、不饱和单体以及得到的有机聚硅氧烷接枝聚合物都溶解或均匀地分散,就没有特别的限制,相对于制造时所投入的自由基反应性有机聚硅氧烷和不饱和单体的总质量,从制造时的操作性的观点出发,优选为60质量%以上,进一步优选为80质量%以上,更加优选为100质量%以上,另外,从反应性的观点出发,优选为900质量%以下,进一步优选为400质量%以下,更加优选为200质量%以下,进一步更优选为150质量%以下。

[0155] 作为聚合引发剂,可以列举2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)等偶氮类引发剂、过氧化月桂酰、过氧化苯甲酰等过氧化物类引发剂、过硫酸铵等过硫酸类引发剂等。另外,也可以通过光照射等产生自由基来开始聚合。对于聚合引发剂的使用量没有特别的限制,从得到的本发明的接枝聚合物的重均分子量的观点出发,相对于投入的不饱和单体的总质量,聚合引发剂的使用量优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下,更加优选为2质量%以下。另外,从反应性的观点出发,相对于投入的不饱和单体的总质量,聚合引发剂的使用量优选为0.01质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上,更加优选为0.5质量%以上。

[0156] 聚合反应时的温度可以根据使用的聚合引发剂、溶剂的种类等来适当选择,从聚合反应速度的观点出发,通常优选为50℃以上,进一步优选为60℃以上。另外,为了降低聚合反应中使用的设备负荷,优选在常压下进行反应,从使反应在溶剂的沸点以下进行的观点出发,聚合反应时的温度优选为120℃以下,进一步优选为100℃以下,更加优选为90℃以下,进一步更优选为80℃以下。

[0157] 聚合反应优选进行至不饱和单体的转化率为80%以上,进一步优选进行至90%以上。转化率可以用实施例中记载的方法进行测定。

[0158] 聚合反应时间通常为0.1小时以上且60小时以下,从操作性的观点出发,优选为0.5小时以上,进一步优选为1小时以上。另外,从生产性的观点出发,优选为30小时以下,进一步优选为20小时以下,更加优选为10小时以下。在以滴加原料的方式进行聚合反应的情况下,聚合反应时间中包括滴加时间。聚合反应的时间可以通过改变聚合反应温度来控制。

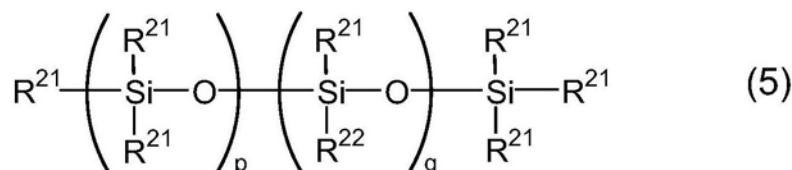
[0159] 可以将作为原料的自由基反应性有机聚硅氧烷以及不饱和单体、溶剂、聚合引发剂等一次性地添加来进行聚合反应,但是,为了控制组成,也可以采用分批添加或滴加等方式,按照分批添加或连续地用一定时间以上添加的方式来进行聚合反应。例如有:(1)将自由基反应性有机聚硅氧烷、不饱和单体、溶剂混合加热,向其中一次性地添加或以滴加方式添加溶解有聚合引发剂的溶液的方法;(2)将溶剂加热,将自由基反应性有机聚硅氧烷、不

饱和单体、聚合引发剂分别单独地溶解于溶剂中得到溶液,或者将自由基反应性有机聚硅氧烷、不饱和单体、聚合引发剂混合溶解于溶剂中得到溶液,滴加该溶液的方法;(3)将自由基反应性有机聚硅氧烷、一部分不饱和单体以及溶剂混合加热,向其中一次性地添加或以滴加方式添加溶解有聚合引发剂和剩余的不饱和单体的溶液的方法等。

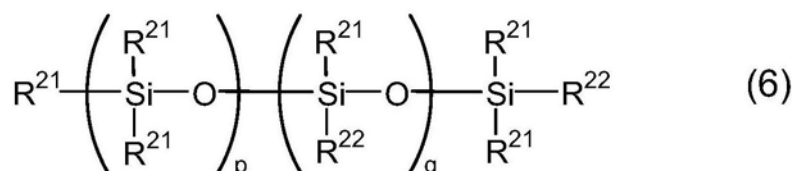
[0160] 另外,在聚合反应结束之后,也可以根据需要通过公知的方法进行精制或使未反应的不饱和单体降低等的步骤。例如,可以添加聚合引发剂进行加热或通过膜精制、水蒸气蒸馏、吸附剂处理等来降低未反应的不饱和单体或其它杂质。

[0161] 通过所述方法可以制造本发明的有机聚硅氧烷接枝聚合物,本发明的有机聚硅氧烷接枝聚合物也可以通过本发明的制造方法进行制造。

[0162] 即,可以通过如下有机聚硅氧烷接枝聚合物的制造方法进行制造,其中,有机聚硅氧烷接枝聚合物具有有机聚硅氧烷链段作为主链、且具有来自不饱和单体的聚合物链段作为侧链,该有机聚硅氧烷接枝聚合物的制造方法为:在下述通式(5)或(6)所表示的自由基反应性有机聚硅氧烷的存在下,使包含玻璃化转变温度 T_g 为 60°C 以上的非离子性不饱和单体以及阳离子性不饱和单体的不饱和单体聚合,从而得到有机聚硅氧烷接枝聚合物,在得到的有机聚硅氧烷接枝聚合物中,有机聚硅氧烷链段的含量为35质量%以上且70质量%以下,来自不饱和单体的聚合物链段中,来自玻璃化转变温度 T_g 为 60°C 以上的非离子性不饱和单体的重复单元(但是,不包括来自具有氨基的不饱和单体的重复单元)的含量为40质量%以上且90质量%以下,来自阳离子性不饱和单体的重复单元的含量为10质量%以上且60质量%以下。

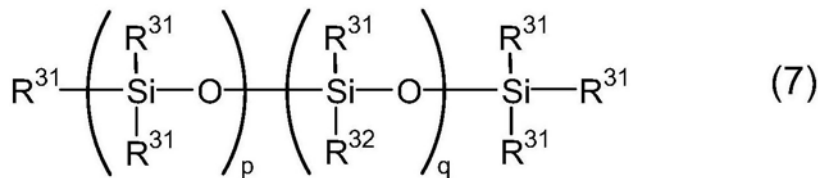


[0163]

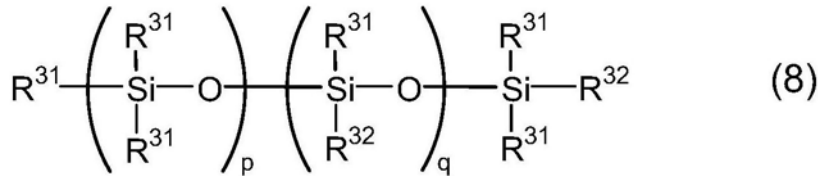


[0164] 通式(5)和(6)中, R^{21} 分别独立地表示碳原子数为1以上且22以下的烷基或碳原子数为6以上且14以下的芳基, R^{22} 表示含有自由基反应性官能团的烷基。 p 表示2以上且4000以下的数, q 表示2以上且500以下的数。式中, p 个重复单元和 q 个重复单元的结合方式是,各个重复单元以嵌段方式连接或以无规方式连接。

[0165] 在本发明的有机聚硅氧烷接枝聚合物的制造方法中,所使用的化合物、使用量、使用比例、以及条件等都与上述的优选范围相同。例如,作为所述自由基反应性有机聚硅氧烷,优选为使自由基反应性赋予剂与下述通式(7)或(8)所表示的具有反应性官能团的有机聚硅氧烷进行反应而得到的产物。



[0166]



[0167] 式中, R^{31} 分别独立地表示碳原子数为1~22的烷基或碳原子数为6~14的芳基, R^{32} 表示具有反应性官能团的烷基。 p 表示2以上且4000以下的数, q 表示2以上且500以下的数。式中, p 个重复单元和 q 个重复单元的结合方式是, 各个重复单元以嵌段方式连接或以无规方式连接。

[0168] [毛发化妆品]

[0169] (本发明的接枝聚合物(成分(A)))

[0170] 本发明的毛发化妆品含有本发明的接枝聚合物(以下也称为“成分(A)”)。由此, 可以得到柔软的触感、即使手指通过头发发型也不崩坏的定型特性和更自然的完成性。

[0171] 从本发明的毛发化妆品的毛发的定型能力、定型的持续性、清洁性的观点出发, 以毛发化妆品的总质量基准(但是, 在毛发化妆品为喷射型, 并且含有喷射剂的情况下, 在总质量中不包含喷射剂的质量)计, 成分(A)的含量优选为0.01质量%以上, 进一步优选为0.05质量%以上, 更加优选为0.1质量%以上, 进一步更优选为0.5质量%以上, 优选为50质量%以下, 进一步优选为30质量%以下, 更加优选为20质量%以下, 进一步更优选为10质量%以下。另外, 通过成为所述含量, 特别是在并用后述的有机溶剂和有机酸或其盐的情况下, 不阻碍由有机酸和有机溶剂产生的毛发改性效果(齐整性提高等), 可以进一步提高定型能力和定型后的毛发生状的保持力这两种性能。

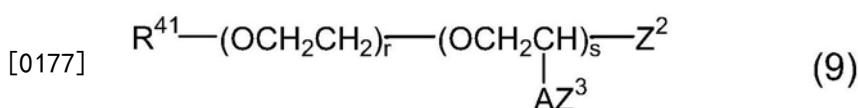
[0172] (溶剂)

[0173] 另外, 在本发明的毛发化妆品中, 从毛发的定型能力、使用感的良好、调制毛发化妆品时的操作性的观点出发, 作为溶剂可以含有选自水、碳原子数为1以上且3以下的直链或支链的饱和或不饱和醇中的1种以上。其中, 作为溶剂, 优选为选自水、乙醇以及异丙醇中的1种以上, 进一步优选为选自水、乙醇中的1种以上。

[0174] (有机溶剂(成分(B)))

[0175] 另外, 从毛发的弹性和韧性提高效果、毛发的柔软性和齐整性改善效果、改性效果的促进(提高弹性、提高耐湿性等)、以及通过与成分(A)相溶来提高毛发的定型能力的观点出发, 本发明的毛发化妆品中可以进一步含有选自以下的(b1)~(b5)中的有机溶剂(以下称为“成分(B)”)作为优选的成分。

[0176] (b1) 通式(9)所表示的化合物。

[0178] [式中, R^{41} 表示氢原子、碳原子数为1~6的烷基、或者 $R^{42}-\text{Ph}-R^{43}-$ (R^{42} : 氢原子、甲基

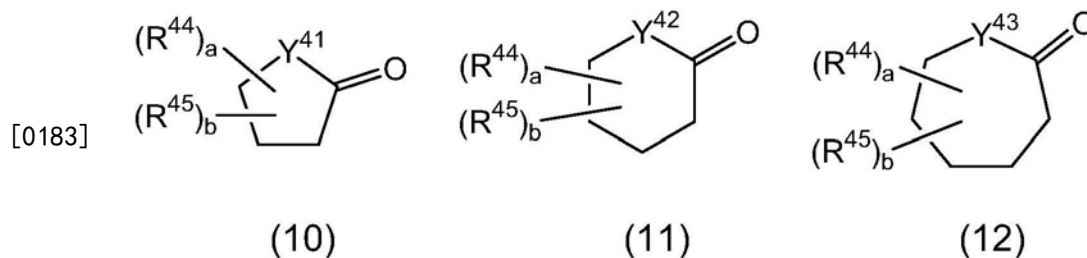
或者甲氧基, R^{43} : 结合键或者碳原子数为1~3的饱和或不饱和的二价的烃基, Ph: 对亚苯基), A表示结合键或碳原子数为1~4的二价的饱和烃基, Z^2 和 Z^3 分别独立地表示氢原子或羟基, r和s分别独立地表示0~5的数。但是, $r=s=0$ 时, Z^2 为羟基, 另外, R^{41} 不是氢原子、碳原子数为1~3的烷基和 R^{42} -Ph-中的任一种。]

[0179] (b2) 在氮原子上结合有碳原子数为1~18的烷基或烯基的N-烷基吡咯烷酮或N-烯基吡咯烷酮。

[0180] (b3) 碳原子数为2~4的亚烷基碳酸酯

[0181] (b4) 数均分子量为200~1,000的聚丙二醇

[0182] (b5) 通式(10)、(11)或(12)所表示的内酯或环状酮。



[0184] [式中, $Y^{41} \sim Y^{43}$ 表示亚甲基或氧原子, R^{44} 和 R^{45} 表示不同的取代基, a和b分别独立地表示0或1。]

[0185] 在成分(B)有机溶剂中, 作为(b1), 可以列举丁醇、异丁醇等 $C_4 \sim C_6$ 的直链或支链的脂肪族醇、乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,3-丁二醇、苄醇、肉桂醇、苯乙醇、对茴香醇、对甲基苄醇、苯氧基乙醇、2-苄氧基乙醇、甲基卡必醇、乙基卡必醇、丙基卡必醇、丁基卡必醇、三乙二醇单乙基醚、三乙二醇单丁基醚等。

[0186] 作为(b2), 可以列举N-甲基吡咯烷酮、N-辛基吡咯烷酮、N-月桂基吡咯烷酮等。

[0187] 作为(b3), 可以列举碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等。

[0188] 作为(b4)的数均分子量为200~1,000的聚丙二醇, 优选为数均分子量为300~500的聚丙二醇。在此, 数均分子量是指通过GPC测定并经聚苯乙烯换算的数均分子量。

[0189] 在(b5)中, 作为通式(10)~(12)中的 R^{44} 和 R^{45} , 优选为直链、支链或环状的烷基, 羟基、磺酸基、磷酸基、羧基、苯基、磺烷基、磷酸烷基、羧基烷基等, 其中, 更优选为碳原子数为1~6的直链或支链的烷基, 例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基等。在 γ -内酯的情况下, 这些基团优选在 γ 位上进行取代; 在 δ -内酯的情况下, 这些基团优选在 δ 位(即, 杂氧原子的相邻亚甲基)上进行取代。另外, 在希望增大通式(10)~(12)所表示的化合物的水溶性的情况下, 作为 R^{44} 或者 R^{45} 优选具有磺酸基、磷酸基、羧基等酸性基团或者取代了该酸性基团的烷基。

[0190] (b5)中, 作为内酯, 可以列举 γ -丁内酯、 γ -己内酯、 γ -戊内酯、 δ -戊内酯、 δ -己内酯、 δ -庚内酯等, 从内酯的稳定性的观点出发, 优选为 γ -内酯, 特别优选为 γ -丁内酯、 γ -己内酯。

[0191] (b5)中, 作为环状酮, 可以列举环戊酮、环己酮、环庚酮、4-甲基环庚酮等。

[0192] 另外, 从促进成分(B)的渗透的观点出发, 本发明中使用的成分(B)优选在25℃下为液体。

[0193] 另外, 从促进成分(B)的渗透的观点出发, 成分(B)的 C_{logP} 优选为-2~3, 从促进渗

透的观点出发,更优选为-1~2。在此,ClogP为表示辛醇相和水相之间的物质的分配的标准,是指下述式(I)所定义的辛醇-水-分配系数(logP)的计算值,在《化学评论(Chemical Reviews)》,第71卷,6号(1971)中记载了其例子。

$$[0194] \quad \log P = \log \left(\frac{[\text{物质}]_{\text{辛醇}}}{[\text{物质}]_{\text{水}}} \right) \quad (\text{I})$$

[0195] (式中,[物质]_{辛醇}表示1-辛醇相中的物质的摩尔浓度,[物质]_水表示水相中的物质的摩尔浓度。)

[0196] 如果具体地表示主要的成分(B)的ClogP,则为二丙二醇(-0.67)、1,3-丁二醇(-0.29)、苜醇(1.1)、2-苜氧基乙醇(1.2)、2-苯基乙醇(1.2)、1-苯氧基-2-丙醇(1.1)、聚丙二醇400(0.9)、碳酸亚丙酯(-0.41)、 γ -丁内酯(-0.64)。这些成分(B)中,优选为苜醇、2-苜氧基乙醇。

[0197] 成分(B)可以并用2种以上,另外,从提高毛发的弹性和韧性的效果、改善毛发的柔软性和齐整性的效果、改性效果的促进(提高弹性、提高耐湿性等)、以及通过与成分(A)并用来提高毛发的定型能力的观点出发,毛发化妆品中,成分(B)的合计含量优选为0.1~40质量%,进一步优选为0.5~10质量%,更加优选为1~5质量%。

[0198] (有机羧酸或其盐(成分(C)))

[0199] 另外,在本发明所使用的毛发化妆品中,在含有成分(B)的同时,从毛发的内部改性(修补空洞等)效果、毛发的弹性和韧性提高效果、毛发的柔软性和齐整性改善效果、以及通过与成分(A)相溶来提高毛发的定型能力的观点出发,还可以含有具有或没有羟基的有机羧酸或其盐(以下称为“成分(C)”)。在该情况下,从促进成分(C)的渗透的观点出发,作为优选的成分(B),可以列举二丙二醇、1,3-丁二醇、苜醇、苜氧基乙醇、2-苜氧基乙醇、碳酸亚丙酯、以及聚丙二醇(数均分子量优选为300~500,进一步优选为400)。

[0200] 作为成分(C)的有机羧酸,从促进成分(C)的渗透的观点出发,优选为碳原子数为2~8的有机羧酸。

[0201] 作为成分(C)的有机羧酸的具体例子,可以列举:乙酸、丙酸等单羧酸;丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸等二羧酸;聚谷氨酸等聚羧酸;乙醇酸、乳酸、羟基丙烯酸、甘油酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸等羟基羧酸;谷氨酸、天冬氨酸等酸性氨基酸等。其中,从促进成分(C)的渗透的观点出发,优选为碳原子数为2~6的羟基羧酸,尤其更优选为乳酸、苹果酸。

[0202] 作为这些有机羧酸的盐,例如可以列举与碱金属、碱土金属、氨、有机胺化合物形成的盐。

[0203] 这些成分(C)可以并用2种以上,从毛发的内部改性(修补空洞等)效果、毛发的弹性和韧性提高效果、毛发的柔软性和齐整性改善效果、以及通过与成分(A)并用来提高毛发的定型能力的观点出发,在毛发化妆品中,成分(C)的合计含量优选为0.1~30质量%,进一步优选为0.5~20质量%,更加优选为0.5~10质量%。

[0204] 为了有效地表现毛发的内部改性(修补空洞等)效果、毛发的弹性和韧性提高效果、毛发的柔软性和齐整性改善效果等,成分(C)有机羧酸或其盐与成分(B)有机溶剂的质量比优选为(C):(B)=10:1~1:7的范围,进一步优选为4:1~1:3的范围。

[0205] (定型聚合物(成分(D)))

[0206] 另外,在本发明所使用的毛发化妆品中,除了作为定型聚合物的成分(A)以外,根

据需要也可以进一步配合定型聚合物(以下也称为成分(D))。

[0207] 作为成分(D)的定型聚合物,可以列举下述1)~8)所示的聚合物,这些可以单独使用或者将2种以上组合使用。

[0208] 1) 乙烯基吡咯烷酮类聚合物

[0209] 聚乙烯基吡咯烷酮

[0210] 作为市售品,可以列举LUVISKOL K12、LUVISKOL K30(以上由巴斯夫公司制造)、PVP K15、PVP K30(以上由亚什兰公司制造)等。

[0211] 乙烯基吡咯烷酮/乙酸乙烯酯共聚物

[0212] 作为市售品,可以列举LUVISKOL VA28、LUVISKOL VA73(以上由巴斯夫公司制造)、PVP/VA E-735、PVP/VA S-630(以上由亚什兰公司制造)等。

[0213] 乙烯基吡咯烷酮/乙酸乙烯酯/丙酸乙烯酯三元共聚物

[0214] 作为市售品,可以列举LUVISKOL VAP343(巴斯夫公司制造)等。

[0215] 乙烯基吡咯烷酮/烷基氨基丙烯酸酯共聚物

[0216] 作为市售品,可以列举LUVIFLEX(巴斯夫公司制造)、COPOLYMER 845、COPOLYMER 937、COPOLYMER 958(以上由GAF公司制造)等。

[0217] 乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸酯/(甲基)丙烯酸共聚物

[0218] 作为市售品,可以列举LUVIFLEX VBM35(巴斯夫公司制造)等。

[0219] 乙烯基吡咯烷酮/烷基氨基丙烯酸酯/乙烯基己内酰胺共聚物

[0220] 作为市售品,可以列举COPOLYMER VC-713(亚什兰公司制造)等。

[0221] 2) 酸性乙烯基醚类聚合物

[0222] 甲基乙烯基醚/马来酸酐烷基半酯共聚物

[0223] 作为市售品,可以列举GANTREZ ES-225、GANTREZ ES-425、GANTREZ SP-215(以上由亚什兰公司制造)等。

[0224] 3) 酸性聚乙酸乙烯酯类聚合物

[0225] 乙酸乙烯酯/巴豆酸共聚物

[0226] 作为市售品,可以列举RESIN 28-1310(阿克苏·诺贝尔公司制造)、LUVISET CA66(巴斯夫公司制造)等。

[0227] 乙酸乙烯酯/巴豆酸/新癸酸乙烯酯共聚物

[0228] 作为市售品,可以列举RESIN 28-2930(阿克苏·诺贝尔公司制造)等。

[0229] 乙酸乙烯酯/巴豆酸/丙酸乙烯酯共聚物

[0230] 作为市售品,可以列举LUVISET CAP(巴斯夫公司制造)等。

[0231] 4) 酸性丙烯类聚合物

[0232] (甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酸酯共聚物

[0233] 作为市售品,可以列举PLUS SIZE L53P(互应化学株式会社制造)、DIAHOLD(三菱化学控股公司(Mitsubishi Chemical Holdings Corporation)制造)等。

[0234] 丙烯酸/丙烯酸烷基酯/烷基丙烯酰胺共聚物

[0235] 作为市售品,可以列举ULTRAHOLD 8(巴斯夫公司制造)、UNFOAMER V-42(阿克苏·诺贝尔公司制造)等。

[0236] 5) 两性丙烯类聚合物

[0237] (甲基)丙烯酸酰基乙基甜菜碱/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物

[0238] 例如,可以列举N-甲基丙烯酰氧基乙基-N,N-二甲基铵- α -N-甲基羧基甜菜碱和(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物等,作为市售品可以列举YUKAFOAMER M-75、YUKAFOAMER SM(以上由三菱化学控股公司(Mitsubishi Chemical Holdings Corporation)制造)等。

[0239] 丙烯酸烷基酯/甲基丙烯酸丁氨基乙酯/辛基丙烯酰胺共聚物

[0240] 例如可以列举辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/甲基丙烯酸丁氨基乙酯共聚物等,作为市售品,可以列举UNFOAMER 28-4910(阿克苏·诺贝尔公司制造)等。

[0241] 6) 碱性丙烯类聚合物

[0242] 丙烯酰胺-丙烯酸酯类共聚物

[0243] 例如,可以列举日本特开平2-180911号公报、日本特开平8-291206号公报的实施例中记载的物质等。

[0244] 7) 纤维素衍生物

[0245] 阳离子性纤维素衍生物

[0246] 作为市售品,可以列举CELLCOAT H-100、CELLCOAT L-200(阿克苏·诺贝尔公司制造)等。

[0247] 8) 甲壳素·壳聚糖衍生物

[0248] 羟丙基壳聚糖

[0249] 作为市售品,可以列举CHITOFILMER(一丸自然美健有限公司(ICHIMARU PHARCOS Co.,Ltd.)制造)等。

[0250] 羧甲基甲壳素、羧甲基壳聚糖、壳聚糖与吡咯烷酮羧酸、乳酸、乙醇酸等一元酸或者己二酸、琥珀酸等二元酸的盐,作为市售品可以列举CHITOMER PC(吡咯烷酮羧酸盐)、CHITOMER L(乳酸盐)(以上由陶氏化学公司制造)等。

[0251] 这些定型聚合物中,特别优选为选自丙烯类聚合物和乙烯基吡咯烷酮类聚合物中的定型聚合物。定型聚合物的含量以毛发化妆品的总质量基准计优选为0.05~20质量%,进一步优选为0.1~10质量%,更加优选为0.3~5质量%。

[0252] (护理成分)

[0253] 为了进一步提高护理效果,可以在本发明所使用的毛发化妆品中含有选自油剂和硅酮类(但是,不包括本发明的成分(A))中的护理成分。

[0254] 为了提高干燥后的毛发齐整感而使用油剂。作为油剂,可以列举:角鲨烯、角鲨烷、液体异构烷烃、轻质液体异构烷烃、重质液体异构烷烃、 α -烯烴低聚物、液体石蜡、环烷烴等的烴类;蓖麻油、可可油、貂油、鳄梨油、橄榄油等的甘油酯类;蜂蜡、鲸蜡、羊毛脂、微晶蜡、地蜡、巴西棕榈蜡等的蜡类;鲸蜡醇、油醇、硬脂醇、异硬脂醇、2-辛基十二烷醇等的高级醇类;肉豆蔻酸辛基十二烷基酯、月桂酸己酯、乳酸鲸蜡酯、单硬脂酸丙二醇酯、油酸油醇酯、2-乙基己酸十六烷基酯、异壬酸异壬酯、异壬酸十三烷基酯等的酯类;癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、山嵛酸、油酸、椰油脂肪酸、异硬脂酸、异棕榈酸等的高级脂肪酸类;胆固醇、凡士林、胆甾醇异硬脂酸酯、鞘脂等的固体脂;其他还有霍霍巴油、异硬脂基甘油基醚、聚氧丙烯丁基醚等。其中,优选为角鲨烯、角鲨烷、液体异构烷烃、轻质液体异构烷烃、重质液体异构烷烃、 α -烯烴低聚物等的支链烴类。

[0255] 从齐整性良好、无发粘感的观点出发,毛发化妆品中的油剂的含量优选为0.05~

20质量%，进一步优选为0.1~10质量%，更加优选为0.5~5质量%。

[0256] 作为硅酮类(但是,不包括本发明的成分(A)),可以列举二甲基聚硅氧烷、聚醚改性硅酮、氨基改性硅酮、羧基改性硅酮、甲基苯基聚硅氧烷、脂肪酸改性硅酮、聚甘油改性硅酮、脂肪族醇改性硅酮、环氧改性硅酮、氟改性硅酮、环状硅酮、烷基改性硅酮等。其中,优选为二甲基聚硅氧烷、聚醚改性硅酮、氨基改性硅酮。

[0257] 二甲基聚硅氧烷可以赋予毛发良好的润滑性,聚醚改性硅酮可以赋予毛发顺滑性,氨基改性硅酮可以赋予毛发湿润感。在本发明中,根据所追求的性能可以单独使用各种硅酮类,也可以使用2种以上的各种硅酮类。

[0258] 作为二甲基聚硅氧烷,根据所追求的触感而可以使用从 $5\text{mm}^2/\text{s}$ 程度的粘度的二甲基聚硅氧烷至多以乳液形式提供的 $1,000\text{mm}^2/\text{s}$ 程度的粘度的二甲基聚硅氧烷。二甲基聚硅氧烷的粘度优选为 $5,000\sim 1,000\text{mm}^2/\text{s}$,进一步优选为 $5\text{万}\sim 1,000\text{万mm}^2/\text{s}$ 。另外,上述粘度为 25°C 时的粘度。

[0259] 作为聚醚改性硅酮,只要是具有聚氧化烯基的硅酮类即可,作为构成聚氧化烯基的基团可以列举氧化乙烯基、氧化丙烯基。更具体而言,例如可以列举:KF-6015、KF-945A、KF-6005、KF-6009、KF-6013、KF-6019、KF-6029、KF-6017、KF-6043、KF-353A、KF-354A、KF-355A(以上由信越化学工业公司制造);FZ-2404、SS-2805、FZ-2411、FZ-2412、SH3771M、SH3772M、SH3773M、SH3775M、SH3749、SS-280X系列、BY22-008M、BY11-030、BY25-337(以上由东丽道康宁公司制造)等。

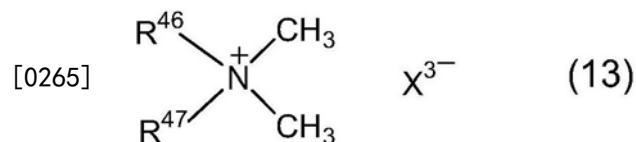
[0260] 作为氨基改性硅酮,优选为平均分子量为约 $3,000\sim 10\text{万}$ 的、以氨基聚二甲硅氧烷(Amodimethicone)的名称被记载于CTFA辞典(美国,化妆品成分词典(Cosmetic Ingredient Dictionary))第3版中的氨基改性硅酮。作为市售品,可以列举SM 8704C(东丽道康宁公司制造)、DC 929(道康宁公司制造)、KT 1989(GE东芝有机硅有限公司制造)、8500 Conditioning Agent、DOW CORNING TORAY SS-3588、DOW CORNING TORAY SILSTYLE 104(东丽道康宁公司制造)等。

[0261] 从手指通过性、无发粘感的观点出发,本发明的毛发化妆品中的硅酮类(但是不包括本发明的成分(A))的含量优选为 $0.05\sim 20\text{质量}\%$,进一步优选为 $0.1\sim 10\text{质量}\%$,更加优选为 $0.5\sim 5\text{质量}\%$ 。

[0262] (表面活性剂)

[0263] 从包括油剂的增溶化和分散性等在内的体系的稳定性、以及触感提高的观点出发,在本发明的毛发化妆品中可以含有表面活性剂。作为表面活性剂,可以使用阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性表面活性剂、以及阴离子表面活性剂中的任一种。

[0264] 作为阳离子表面活性剂,可以列举以下的通式(13)所表示的铵盐或季铵盐。



[0266] [式中, R^{46} 和 R^{47} 分别独立地表示氢原子、碳原子数为 $1\sim 28$ 的烷基或苄基,不包括同时为氢原子、苄基或者碳原子数为 $1\sim 3$ 的低级烷基或者这些的组合的情况。 X^{3-} 表示铵或季铵的反离子。]

[0267] 在此,就 R^{46} 和 R^{47} 而言,优选其中一个为碳原子数为 $16\sim 24$ 的烷基,进一步优选为

碳原子数为22的烷基,更加优选为碳原子数为22的直链烷基;另外,另一个优选为碳原子数为1~3的低级烷基,进一步优选为甲基。作为 X^{3-} ,可以列举乙基硫酸根离子、甲基硫酸根离子、氯离子、碘离子、硫酸根离子、对甲苯磺酸离子、高氯酸根离子。

[0268] 作为阳离子表面活性剂,优选为单长链烷基季铵盐。具体而言,可以列举鲸蜡基三甲基氯化铵、硬脂基三甲基氯化铵、烷基三甲基氯化铵、山嵛基三甲基氯化铵、烷基苯扎氯铵等,优选为硬脂基三甲基氯化铵或者山嵛基三甲基氯化铵。

[0269] 作为非离子表面活性剂,可以列举聚氧化烯烷基醚、聚氧化烯烯基醚、高级脂肪酸蔗糖酯、聚甘油脂肪酸酯、高级脂肪酸单乙醇酰胺或高级脂肪酸二乙醇酰胺、聚氧乙烯氢化蓖麻油、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇脂肪酸酯、烷基糖类表面活性剂、烷基氧化胺、烷基酰胺氧化胺等。其中,优选为聚氧化烯烷基醚、聚氧乙烯氢化蓖麻油,进一步优选为聚氧乙烯烷基醚、或者聚氧乙烯-聚氧丙烯烷基醚。

[0270] 作为两性表面活性剂,可以列举咪唑啉类、羧基甜菜碱类、酰胺甜菜碱类、磺基甜菜碱类、羟磺基甜菜碱类、酰胺磺基甜菜碱类等。其中,优选为烷基二甲基氨基乙酸甜菜碱、脂肪酸酰胺丙基甜菜碱等的甜菜碱类表面活性剂,进一步优选为脂肪酸酰胺丙基甜菜碱。作为脂肪酸酰胺丙基甜菜碱,优选具有碳原子数为8~18的酰基的物质,进一步优选具有碳原子数为10~16的酰基的物质,更加优选为月桂酸酰胺丙基甜菜碱、棕榈仁油脂肪酸酰胺丙基甜菜碱、椰油脂肪酸酰胺丙基甜菜碱。

[0271] 作为阴离子表面活性剂,可以列举烷基苯磺酸盐、烷基或者烯基醚硫酸盐、烷基或者烯基硫酸盐、烯炔磺酸盐、烷炔磺酸盐、饱和或者不饱和脂肪酸盐、烷基或者烯基醚羧酸盐、 α -磺基脂肪酸盐、N-酰基氨基酸型表面活性剂、磷酸单酯型或者磷酸二酯型表面活性剂、磺基琥珀酸酯等。作为上述表面活性剂的阴离子性残基的反离子,可以列举钠离子、钾离子等的碱金属离子;钙离子、镁离子等的碱土金属离子;铵离子;具有1~3个碳原子数为2或者3的烷醇基的烷醇胺(例如单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、三异丙醇胺等)。

[0272] 其中,从使用本发明的毛发化妆品时的触感的观点出发,优选为阳离子表面活性剂和非离子表面活性剂。表面活性剂可以单独使用或者组合2种以上使用。

[0273] 从使用本发明的毛发化妆品时的触感的观点、以及在配合有机溶剂和/或油剂的情况下的包括该有机溶剂和/或油剂的增溶化和乳化等在内的体系的稳定性的观点出发,本发明的毛发化妆品中的表面活性剂的含量优选为0.01~10质量%,进一步优选为0.05~5质量%。

[0274] (多元醇)

[0275] 进一步,在本发明中使用的毛发化妆品中可以含有成分(B)以外的多元醇。多元醇有助于成分(B)的增溶化、稳定分散,另外,与成分(B)协同作用促进光泽或毛发的改性效果的提高。作为多元醇,可以列举甘油、山梨糖醇等,优选为甘油。

[0276] 多元醇可以单独使用或者将2种以上组合使用。

[0277] 毛发化妆品中的多元醇的含量优选为0.1~10质量%,进一步优选为0.5~5质量%。

[0278] (其它成分)

[0279] 在本发明中使用的毛发化妆品中,除了上述成分以外,可以根据目的、用途、剂型等适当配合通常用于毛发化妆品中的成分。作为这样的成分,例如可以列举吡硫锌、吡啶酮

乙醇胺盐 (Octopirox) 等的抗头屑剂; 维生素剂; 三氯生、三氯卡班等的杀菌剂; 甘草酸二钾、醋酸维生素E等的抗炎症剂; 对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸丁酯等的防腐剂; 螯合剂; 泛酰醇等的保湿剂; 染料、颜料等的着色剂; 羟乙基纤维素、甲基纤维素、聚乙二醇、粘土矿物等的粘度调节剂; 有机酸、氢氧化钠、氢氧化钾等的pH调节剂; 植物提取物类; 珠光剂; 香料; 色素; 紫外线吸收剂; 抗氧化剂; 其它《洗发剂成分的百科全书 (ENCYCLOPEDIA OF SHAMPOO INGREDIENTS) (MICELLE PRESS)》中记载的成分等。

[0280] (毛发化妆品的形态)

[0281] 本发明中使用的毛发化妆品可以按照通常的方法调制成各种剂型, 例如不仅可以制成喷雾 (hair mist)、乳液 (hair lotion)、养发水 (hair tonic) 等液体组合物, 还可以制成凝胶状、膏状、乳脂状、蜡状等半固体形状组合物。

[0282] 另外, 本发明的毛发化妆品也可以制成含有喷射剂的气溶胶型毛发化妆品。作为喷射剂, 只要是通常在气溶胶型化妆品中所用的喷射剂就没有特别的限定, 例如可以使用丙烷、丁烷或这些的混合物 (包含液化石油气) 等低级饱和烃、二甲基醚等的醚类、氮气、二氧化碳、一氧化二氮气体等。这些可以单独使用或者将2种以上组合使用。

[0283] 喷射剂的含量相对于本发明的毛发化妆品 (但是不包括喷射剂) 优选为0.01~100质量%, 进一步优选为10~40质量%。

[0284] 进一步, 通过将含有成分 (A) 的有机聚硅氧烷的组合物填充于泡沫吐出容器中, 从而可以将本发明的毛发化妆品制成非气溶胶型毛发化妆品。作为泡沫吐出容器, 只要是将组合物与空气混合, 以泡沫状态吐出的容器就没有特别的限定, 例如可以列举通过用手指按压软质容器的主体部来使用的挤压起泡器、用手指按压具备泵机构的盖的头部来使用的泵起泡器、触发型等。

[0285] 作为挤压起泡器, 可以列举日本实公昭62-042785号公报、日本实公昭62-042786号公报、日本实公昭62-042787号公报中记载的挤压起泡器、或者基于其的起泡器, 另外, 作为泵起泡器可以列举日本特开平7-315463号公报、日本特开平08-230961号公报等中记载的泵起泡器、或者基于其的泵起泡器。出于进一步提高泡质为目的, 这些容器在吐出部安装有网体的情况较多, 其中优选安装有1张或2张100~300目的网体。

[0286] 这样的毛发化妆品优选作为毛发生定型剂、毛发护理剂等使用。作为其剂型, 优选为泵式喷射剂、气溶胶式喷射剂、泵式泡沫、气溶胶式泡沫、凝胶、乳液 (lotion)、喷雾 (hair mist)、乳脂 (cream) 等。其中, 更优选为泵式喷射剂、泵式泡沫、气溶胶式泡沫。

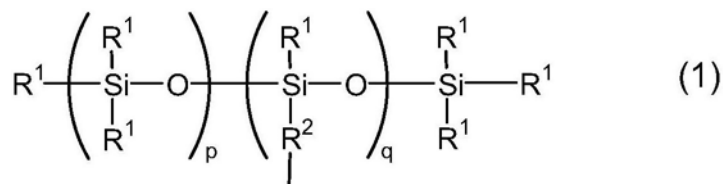
[0287] 关于上述实施方式, 本发明进一步公开以下的有机聚硅氧烷接枝聚合物、含有其的毛发化妆品等。

[0288] <1>一种有机聚硅氧烷接枝聚合物, 其中, 所述有机聚硅氧烷接枝聚合物具有有机聚硅氧烷链段作为主链、且具有来自不饱和单体的聚合物链段作为侧链, 有机聚硅氧烷接枝聚合物中所述有机聚硅氧烷链段的含量为35质量%以上, 优选为40质量%以上, 进一步优选为45质量%以上, 另外, 为70质量%以下, 优选为65质量%以下, 进一步优选为60质量%以下; 在所述来自不饱和单体的聚合物链段中, 含有40质量%以上且90质量%以下的来自玻璃化转变温度 T_g 为60°C以上的非离子性不饱和单体的重复单元 (但是, 不包括来自具有氨基的不饱和单体的重复单元), 而且含有10质量%以上且60质量%以下的来自阳离子性不饱和单体的重复单元。

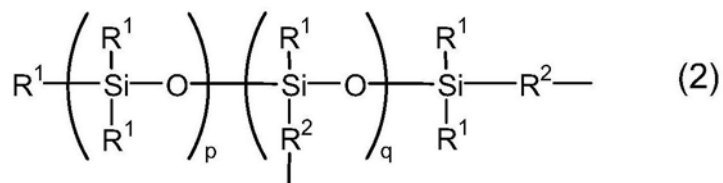
[0289] <2>如上述<1>所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述有机聚硅氧烷链段的重均分子量为5000以上,优选为1万以上,进一步优选为2万以上,另外,为20万以下,优选为15万以下,进一步优选为10万以下,更加优选为6万以下。

[0290] <3>如上述<1>或<2>所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述有机聚硅氧烷链段中相邻的来自不饱和单体的聚合物链段之间的有机聚硅氧烷链段的数均分子量(MNg)为500以上,优选为700以上,进一步优选为1000以上,更加优选为1500以上,另外,为2万以下,优选为1万以下,进一步优选为4000以下,更加优选为3000以下。

[0291] <4>如上述<1>~<3>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述有机聚硅氧烷链段为下述通式(1)或(2)所表示的改性有机聚硅氧烷链段。



[0292]



[0293] (通式(1)和(2)中, R^1 分别独立地表示碳原子数为1以上且22以下的烷基或者碳原子数为6以上且14以下的芳基, R^2 表示包含或不包含杂原子的亚烷基。 p 表示2以上且4000以下的数, q 表示2以上且500以下的数。式中, p 个重复单元和 q 个重复单元的结合方式是,各个重复单元以嵌段方式连接或以无规方式连接。)

[0294] <5>如上述<4>所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述通式(1)和(2)中, R^1 为碳原子数为1~6的直链或支链的烷基,优选为碳原子数为1~3的直链或支链的烷基,进一步优选为甲基。

[0295] <6>如上述<4>或<5>所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述通式(1)和(2)中, p 为50以上,优选为100以上,进一步优选为150以上,另外,为2000以下,优选为1500以下,进一步优选为1000以下。

[0296] <7>如上述<4>~<6>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述通式(1)和(2)中, q 为3以上,优选为5以上,另外,为50以下,优选为30以下。

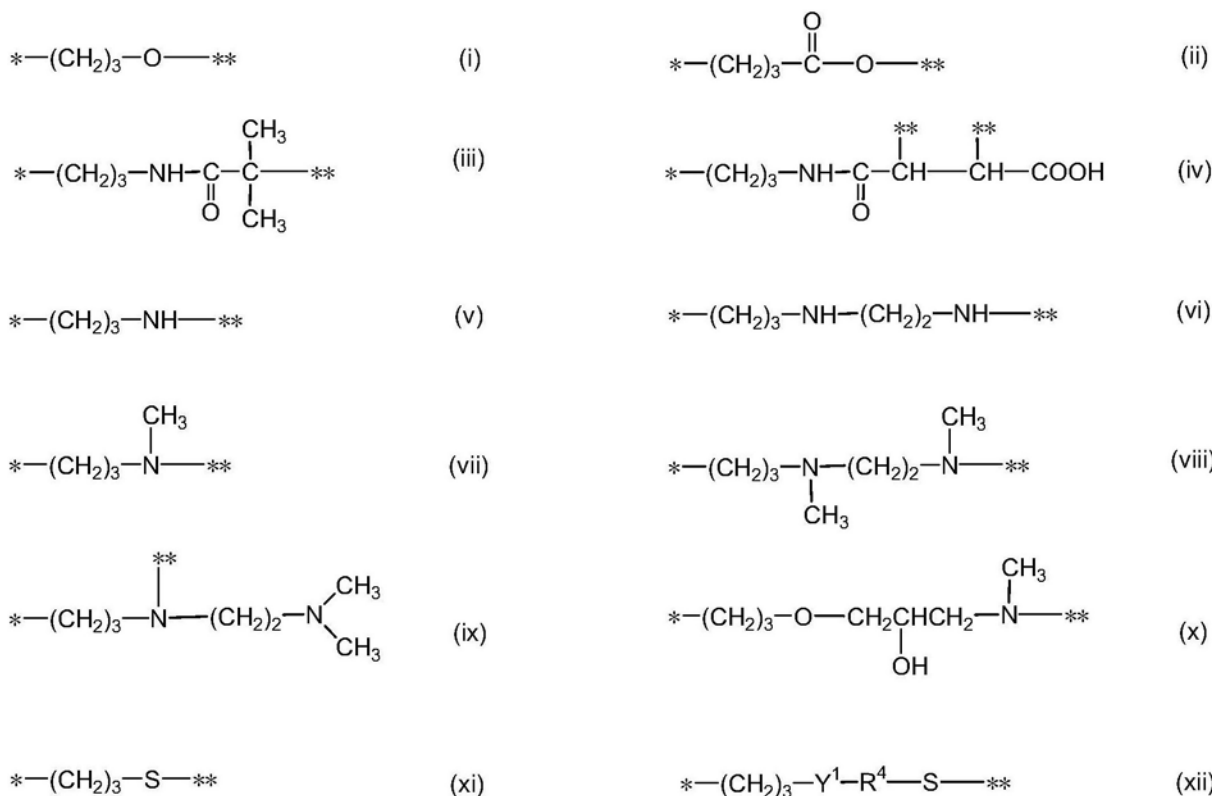
[0297] <8>如上述<4>~<7>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述通式(1)和(2)中,包含或不包含杂原子的亚烷基(R^2)的碳原子数为2以上,优选为3以上,另外,为20以下,优选为15以下,进一步优选为10以下,更加优选为8以下。

[0298] <9>如上述<4>~<8>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述通式(1)和(2)中的包含或不包含杂原子的亚烷基(R^2)通过杂原子与来自不饱和单体的聚合物链段结合,优选为通过氮原子、氧原子或硫原子与来自不饱和单体的聚合物链段结合,进一步优选为通过硫原子与来自不饱和单体的聚合物链段结合。

[0299] <10>如上述<4>~<9>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述通式(1)和(2)中的包含或不包含杂原子的亚烷基(R^2)为选自下述式(i)~(xii)中的基团,优选

为选自下述式 (xi) 和 (xii) 中的基团, 进一步优选为下述式 (xii)。

[0300]



[0301] (式 (i) ~ (xii) 中, *表示与所述通式 (1) 或 (2) 中的硅原子结合的部位, **表示与来自不饱和单体的聚合物链段结合的部位。

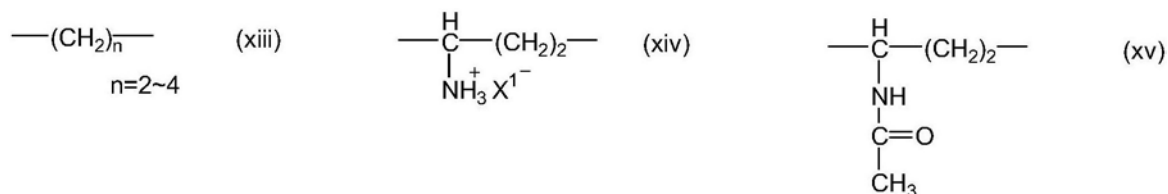
[0302] 式 (xii) 中, Y^1 为选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 中的原子或基团, 式 (xii) 中, R^4 为选自羟基、氨基、烷基 (碳原子数为 1 以上且 3 以下) 氨基、二烷基 (碳原子数为 1 以上且 3 以下) 氨基、氨基与碳原子数为 2~4 的脂肪酸经脱水缩合而得到的酰胺基、以及烷基 (碳原子数为 1 以上且 3 以下) 酯基中的 1 种以上的取代基取代或不取代的亚烷基。

[0303] <11> 如上述 <10> 所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物, 其中, 所述式 (xii) 中, Y^1 为 $-\text{CONH}-$ 或者 $-\text{NHCO}-$, 优选为 $-\text{NHCO}-$ 。

[0304] <12> 如上述 <10> 或 <11> 所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物, 其中, 所述式 (xii) 中, R^4 为被乙酰胺基、烷基 (碳原子数为 1 以上且 3 以下) 氨基、或者氨基取代或不取代的亚烷基。

[0305] <13> 如上述 <10> ~ <12> 中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物, 其中, 所述式 (xii) 中, R^4 为选自下述式 (xiii) ~ (xv) 中的基团。

[0306]



[0307] (式 (xiv) 中, X^{1-} 表示阴离子。)

[0308] <14> 如上述 <1> ~ <13> 中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物, 其中, 所述来自不饱和单体的聚合物链段中, 来自玻璃化转变温度 T_g 为 60°C 以上的非离子性不饱和单体的

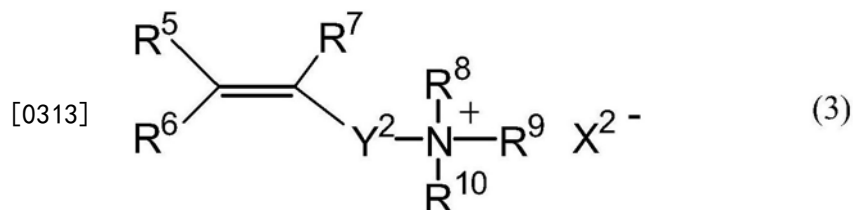
重复单元(但是不包括来自具有氨基的不饱和单体的重复单元)的含量为45质量%以上,优选为50质量%以上,另外,为85质量%以下,优选为80质量%以下。

[0309] <15>如上述<1>~<14>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述非离子性单体的T_g优选为80℃以上,进一步优选为100℃以上,更加优选为110℃以上,另外,优选为190℃以下,进一步优选为170℃以下,更加优选为150℃以下。

[0310] <16>如上述<1>~<15>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述来自非离子性不饱和单体的重复单元为来自选自叔丁基丙烯酸酯、丙烯酰胺、N-仲丁基丙烯酸酯、N-叔丁基丙烯酰胺、N,N-二丁基丙烯酰胺、N,N-二异丙基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、异己基丙烯酰胺、异辛基丙烯酰胺、N-(1-甲基丁基)丙烯酰胺、仲丁基甲基丙烯酸酯、叔丁基甲基丙烯酸酯、以及N-叔丁基甲基丙烯酰胺中的1种以上的不饱和单体的重复单元,优选为来自选自叔丁基丙烯酸酯、N-叔丁基丙烯酰胺、叔丁基甲基丙烯酸酯、以及N-叔丁基甲基丙烯酰胺中的1种以上的不饱和单体的重复单元,更优选为来自N-叔丁基丙烯酰胺的重复单元。

[0311] <17>如上述<1>~<16>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述来自不饱和单体的聚合物链段中,来自阳离子性不饱和单体的重复单元的含量为15质量%以上,优选为20质量%以上,另外,为55质量%以下,优选为50质量%以下。

[0312] <18>如上述<1>~<17>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述来自阳离子性不饱和单体的重复单元为来自下述通式(3)所表示的化合物的重复单元。



[0314] (式中,R⁵、R⁶、R⁷分别独立地表示氢原子或甲基,R⁸、R⁹、R¹⁰分别独立地表示氢原子或碳原子数为1~3的烷基。Y²为选自碳原子数为1~12的亚烷基、-COOR¹¹-、-CONHR¹¹-、-OCOR¹¹-、-R¹²-OCO-R¹¹-中的基团,R¹¹、R¹²分别独立地为碳原子数为1~5的亚烷基。X²⁻表示阴离子。)

[0315] <19>如上述<18>所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述通式(3)中,R⁵和R⁶为氢原子。

[0316] <20>如上述<18>或<19>所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述通式(3)中,R⁸和R⁹分别为甲基或乙基。

[0317] <21>如上述<18>~<20>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述通式(3)中,R¹⁰为氢原子。

[0318] <22>如上述<18>~<21>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述通式(3)中,R¹¹为碳原子数为1~5的亚烷基、优选碳原子数为2~3的亚烷基。

[0319] <23>如上述<18>~<22>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述通式(3)中,R¹²为亚甲基。

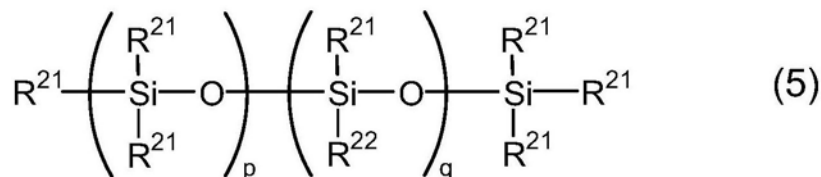
[0320] <24>如上述<18>~<22>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述通式(3)中,Y²为-COOR¹¹-、或者-CONHR¹¹-。

[0321] <25>如上述<18>~<24>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述通式(3)中, X^{2-} 为选自卤离子、以及有机酸离子中的阴离子,优选为选自氯离子、溴离子、碳原子数为1以上且3以下的烷基硫酸根离子、乙酸离子、乳酸离子、苯甲酸离子、己二酸离子、甲酸离子、苹果酸离子、以及乙醇酸离子中的阴离子,更加优选为选自碳原子数为1以上且3以下的烷基硫酸根离子、乳酸离子、甲酸离子、苹果酸离子、乙醇酸离子中的阴离子,进一步更优选为乳酸离子。

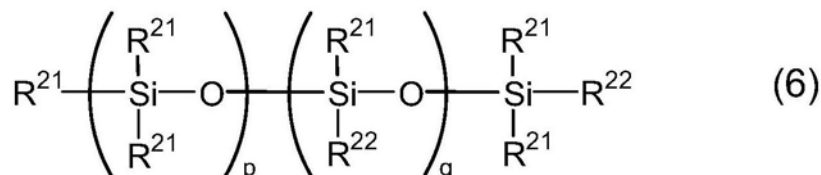
[0322] <26>如上述<1>~<25>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,侧链的来自不饱和单体的聚合物链段中,来自 T_g 为60℃以上的非离子性不饱和单体的重复单元的组成与来自阳离子性不饱和单体的重复单元的组成之和,优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,更加优选为90质量%以上,进一步更优选为95质量%以上,优选为100质量%以下。

[0323] <27>如上述<1>~<26>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,通过在自由基反应性有机聚硅氧烷的存在下,使包含玻璃化转变温度 T_g 为60℃以上的非离子性不饱和单体和阳离子性不饱和单体的不饱和单体聚合而得到。

[0324] <28>如上述<1>~<27>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,通过在下述通式(5)或(6)所表示的自由基反应性有机聚硅氧烷的存在下,使包含玻璃化转变温度 T_g 为60℃以上的非离子性不饱和单体和阳离子性不饱和单体的不饱和单体聚合而得到。



[0325]



[0326] (通式(5)和(6)中, R^{21} 分别独立地表示碳原子数为1以上且22以下的烷基或碳原子数为6以上且14以下的芳基, R^{22} 表示含有自由基反应性官能团的烷基。 p 表示2以上且4000以下的数, q 表示2以上且500以下的数。式中, p 个重复单元和 q 个重复单元的结合方式是,各个重复单元以嵌段方式连接或以无规方式连接。)

[0327] <29>如上述<28>所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,在通式(5)和(6)中, R^{21} 为碳原子数为1~6的直链或支链的烷基,优选为碳原子数为1~3的直链或支链的烷基,进一步优选为甲基。

[0328] <30>如上述<28>或<29>所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,在通式(5)和(6)中, p 为50以上,优选为100以上,进一步优选为150以上,另外,为2000以下,优选为1500以下,进一步优选为1000以下。

[0329] <31>如上述<28>~<30>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,在通式(5)和(6)中, q 为3以上,优选为5以上,另外,为50以下,优选为30以下。

[0330] <32>如上述<28>~<31>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,自由基反应性官能团为选自乙烯性不饱和基团、卤素基团、以及巯基中的基团,优选为巯基。

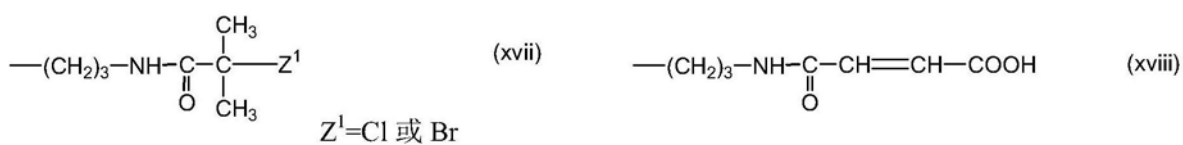
[0331] <33>如上述<28>~<32>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,通式(5)和(6)中的R²²所示的含自由基反应性基团的烷基的碳原子数为2以上,优选为3以上,且为20以下,优选为15以下,进一步优选为10以下,更加优选为8以下。

[0332] <34>如上述<28>~<33>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,通式(5)和(6)中的R²²所示的含自由基反应性基团的烷基上,取代或不取代有选自羟基、氨基、烷基(碳原子数为1以上且3以下)氨基、二烷基(碳原子数为1以上且3以下)氨基、氨基与碳原子数为2~4的脂肪酸经脱水缩合而得到的酰胺基、羧基以及烷基(碳原子数为1以上且3以下)酯基中的1种以上的取代基,优选取代或不取代有乙酰胺基、烷基(碳原子数为1以上且3以下)氨基、或者氨基。

[0333] <35>如上述<28>~<34>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,通式(5)和(6)中的R²²所示的含自由基反应性基团的烷基被选自氧原子、硫原子、-NH-、-COO-、-NHCO-以及-NR²³CO-中的1种以上的原子或官能团分割,优选被-NHCO-分割,其中,所述R²³为碳原子数为1~3的烷基。

[0334] <36>如上述<28>~<35>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,通式(5)和(6)中的R²²所示的含自由基反应性基团的烷基为选自下述式(xvii)~(xx)所表示的基团中的基团,优选为下述式(xix)或(xx)所表示的基团。

[0335]

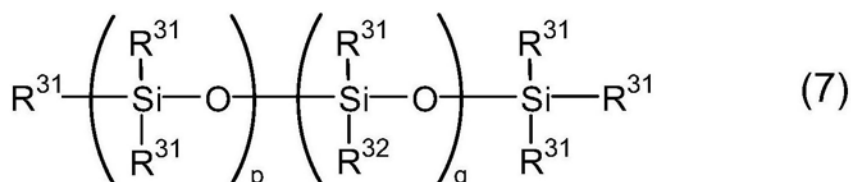


[0336] (式(xx)中,Y²¹为选自-O-、-OCO-、-COO-、-CONH-、-NHCO-中的原子或基团,式(xx)中,R²⁴为被选自羟基、氨基、烷基(碳原子数为1以上且3以下)氨基、二烷基(碳原子数为1以上且3以下)氨基、氨基与碳原子数为2~4的脂肪酸经脱水缩合而得到的酰胺基、以及烷基(碳原子数为1以上且3以下)酯基中的1种以上的取代基取代或不取代的亚烷基,优选为被乙酰胺基、烷基(碳原子数为1以上且3以下)氨基、或者氨基取代或不取代的亚烷基。)

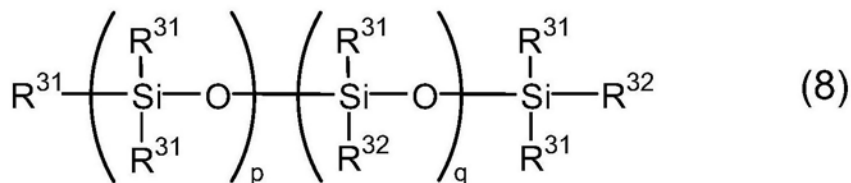
[0337] <37>如上述<28>~<36>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,每单位质量的自由基反应性有机聚硅氧烷中存在的自由基反应性官能团的摩尔数为1/500摩尔/克以下,优选为1/700摩尔/克以下,进一步优选为1/1000摩尔/克以下,更加优选为1/1500摩尔/克以下,为1/1万摩尔/克以上,优选为1/5000摩尔/克以上,进一步优选为1/3000摩尔/克以上,更加优选为1/2500摩尔/克以上。

[0338] <38>如上述<27>~<37>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,自由基反应性有机聚硅氧烷是通过使自由基反应性赋予剂与具有反应性官能团的有机聚硅氧烷进行反应而得到的。

[0339] <39>如上述<27>~<38>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,自由基反应性有机聚硅氧烷是使下述通式(7)或(8)所表示的具有反应性官能团的有机聚硅氧烷与自由基反应性赋予剂进行反应而得到的物质。



[0340]



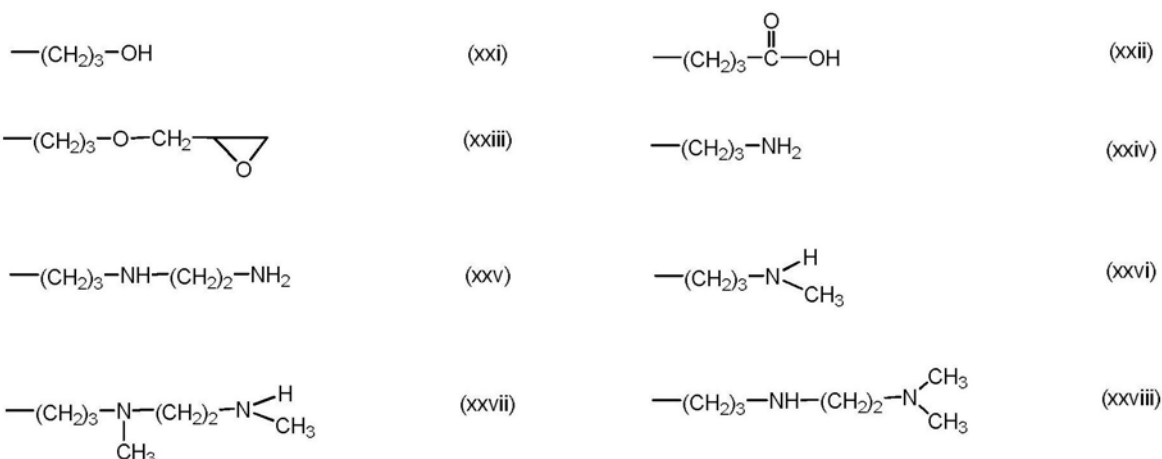
[0341] (式中, R^{31} 分别独立地表示碳原子数为1~22的烷基或碳原子数为6~14的芳基, R^{32} 表示具有反应性官能团的烷基。p表示2以上且4000以下的数, q表示2以上且500以下的数。式中, p个重复单元和q个重复单元的结合方式是, 各个重复单元以嵌段方式连接或以无规方式连接。)

[0342] <40>如上述<38>或<39>所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物, 其中, 反应性官能团为选自羟基、氨基、羧基以及环氧基中的基团。

[0343] <41>如上述<39>或<40>所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物, 其中, 通式(7)和(8)中, R^{32} 所示的含反应性基团的烷基的碳原子数为2以上, 优选为3以上, 且为15以下, 优选为10以下, 进一步优选为5以下。

[0344] <42>如上述<39>~<41>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物, 其中, 通式(7)和(8)中, R^{32} 所示的含反应性基团的烷基为选自下述式(xxii)~(xxviii)中的基团, 优选为选自(xxii)~(xxiv)中的基团, 进一步优选为(xxiv)。

[0345]



[0346] <43>如上述<38>~<42>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物, 其中, 具有反应性官能团的有机聚硅氧烷的重均分子量为3000以上, 优选为5000以上, 进一步优选为1万以上, 更加优选为2万以上, 为20万以下, 优选为15万以下, 进一步优选为10万以下, 更加优选为6万以下。

[0347] <44>如上述<38>~<43>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物, 其中, 每单位质量的具有反应性官能团的有机聚硅氧烷中存在的反应性官能团的摩尔数为1/500摩尔/克以下, 优选为1/700摩尔/克以下, 进一步优选为1/1000摩尔/克以下, 进一步更优选为1/

1500摩尔/克以下,为1/1万摩尔/克以上,优选为1/5000摩尔/克以上,进一步优选为1/3000摩尔/克以上,进一步更优选为1/2500摩尔/克以上。

[0348] <45>如上述<38>~<44>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,自由基反应性赋予剂为在分子内具有选自羧基、酯基、环氧基、羟基、内酯类中的一种以上的官能团和自由基反应性官能团的化合物,或者具有或不具有取代基的硫代内酯类。

[0349] <46>如上述<45>所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,自由基反应性赋予剂的自由基反应性官能团为选自乙烯性不饱和基团、卤素基团、以及巯基中的基团,优选为巯基。

[0350] <47>如上述<38>~<46>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,自由基反应性赋予剂为选自3-巯基丙酸、 γ -丁内酯硫醇、 γ -硫代丁内酯、N-乙酰基-DL-同型半胱氨酸硫代内酯、以及DL-同型半胱氨酸硫代内酯盐酸盐中1种以上的化合物,优选为N-乙酰基-DL-同型半胱氨酸硫代内酯。

[0351] <48>如上述<38>~<47>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,自由基反应性赋予剂的使用量相对于具有反应性官能团的有机聚硅氧烷的反应性官能团的总量为0.8当量以上,优选为0.9当量以上,进一步优选为0.95当量以上,为1.2当量以下,进一步优选为1.1当量以下,更加优选为1.05当量以下。

[0352] <49>如上述<27>~<48>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,相对于自由基反应性有机聚硅氧烷和不饱和单体的总量,不饱和单体的使用量为30质量%以上,优选为40质量%以上,为65质量%以下,优选为60质量%以下,进一步优选为55质量%以下。

[0353] <50>如上述<27>~<49>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,不饱和单体中, T_g 为60°C以上的非离子性不饱和单体(但是不包括具有氨基的不饱和单体)的组成相对于全部不饱和单体的总量为40质量%以上,优选为45质量%以上,进一步优选为50质量%以上,另外,为90质量%以下,优选为85质量%以下,进一步优选为80质量%以下。

[0354] <51>如上述<27>~<50>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述非离子性单体的 T_g 优选为80°C以上,进一步优选为100°C以上,更加优选为110°C以上,另外,优选为190°C以下,进一步优选为170°C以下,更加优选为150°C以下。

[0355] <52>如上述<27>~<51>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述非离子性不饱和单体为选自叔丁基丙烯酸酯、丙烯酰胺、N-仲丁基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、N,N-二丁基丙烯酰胺、N,N-二异丙基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、异己基丙烯酰胺、异辛基丙烯酰胺、N-(1-甲基丁基)丙烯酰胺、仲丁基甲基丙烯酸酯、叔丁基甲基丙烯酸酯、以及N-叔丁基甲基丙烯酰胺中的1种以上的不饱和单体,优选为选自叔丁基丙烯酸酯、N-叔丁基丙烯酰胺、叔丁基甲基丙烯酸酯、以及N-叔丁基甲基丙烯酰胺中的1种以上的不饱和单体,更优选为N-叔丁基丙烯酰胺。

[0356] <53>如上述<27>~<52>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,不饱和单体中,阳离子性不饱和单体的组成相对于全部不饱和单体的总量为10质量%以上,优选为15质量%以上,进一步优选为20质量%以上,另外,为60质量%以下,优选为55质量%以下,进一步优选为50质量%以下。

[0357] <54>如上述<27>~<53>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述阳

离子性不饱和单体为上述<18>中记载的通式(3)所表示的化合物。

[0358] <55>如上述<54>所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述通式(3)中, R^5 和 R^6 为氢原子。

[0359] <56>如上述<54>或<55>所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述通式(3)中, R^8 和 R^9 分别为甲基。

[0360] <57>如上述<54>~<56>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述通式(3)中, R^{10} 为氢原子。

[0361] <58>如上述<54>~<57>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述通式(3)中, R^{11} 为碳原子数为1~5的亚烷基、优选碳原子数为2~3的亚烷基。

[0362] <59>如上述<54>~<58>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述通式(3)中, R^{12} 为亚甲基。

[0363] <60>如上述<54>~<59>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述通式(3)中, Y^2 为 $-COOR^{11-}$ 、或者 $-CONHR^{11-}$ 。

[0364] <61>如上述<54>~<60>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,所述通式(3)中, X^{2-} 为选自卤离子、以及有机酸离子中的阴离子,优选为选自氯离子、溴离子、碳原子数为1以上且3以下的烷基硫酸根离子、乙酸离子、乳酸离子、苯甲酸离子、己二酸离子、甲酸离子、苹果酸离子、以及乙醇酸离子中的阴离子,更加优选为选自碳原子数为1以上且3以下的烷基硫酸根离子、乳酸离子、甲酸离子、苹果酸离子、乙醇酸离子中的阴离子,进一步更优选为乳酸离子。

[0365] <62>如上述<27>~<61>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,不饱和单体中, T_g 为60℃以上的非离子性不饱和单体与阳离子性不饱和单体的组成之和为70质量%以上,优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,更加优选为95质量%以上,且为100质量%以下。

[0366] <63>如上述<27>~<62>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,聚合为在溶剂存在下进行的溶液聚合。

[0367] <64>如上述<63>所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,溶剂为选自碳原子数为1以上且8以下的醇、碳原子数为2以上且8以下的酯以及碳原子数为2以上且8以下的醚中的1种以上的溶剂,优选为选自水、碳原子数为1以上且3以下的醇中的1种以上。

[0368] <65>如上述<63>或<64>所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,相对于自由基反应性有机聚硅氧烷和不饱和单体的总质量,溶剂的使用量为60质量%以上,优选为80质量%以上,进一步优选为100质量%以上,为900质量%以下,优选为400质量%以下,进一步优选为200质量%以下,更加优选为150质量%以下。

[0369] <66>如上述<27>~<65>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,在聚合引发剂的存在下进行聚合,优选为在选自偶氮类引发剂、过氧化物类引发剂、以及过硫酸类引发剂中的聚合引发剂的存在下进行聚合,进一步优选为在选自2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、过氧化月桂酰、过氧化苯甲酰、以及过硫酸铵中的聚合引发剂的存在下进行聚合,更加优选为在2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)的存在下进行聚合。

[0370] <67>如上述<66>所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,聚合引发剂的使用量相对于使用的不饱和单体的总质量为0.01质量%以上,优选为0.1质量%以上,进一步优选为

0.5质量%以上,为10质量%以下,优选为5质量%以下,进一步优选为2质量%以下。

[0371] <68>如上述<27>~<67>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,在50℃以上,优选为60℃以上,且为120℃以下,优选为100℃以下,进一步优选为90℃以下,更加优选为80℃以下进行聚合。

[0372] <69>如上述<27>~<68>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,聚合进行至不饱和单体的转化率为80%以上,优选为90%以上,且为100%以下。

[0373] <70>如上述<27>~<69>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物,其中,进行聚合0.1小时以上,优选为0.5小时以上,进一步优选为1小时以上,且为60小时以下,优选为30小时以下,进一步优选为20小时以下,更加优选为10小时以下。

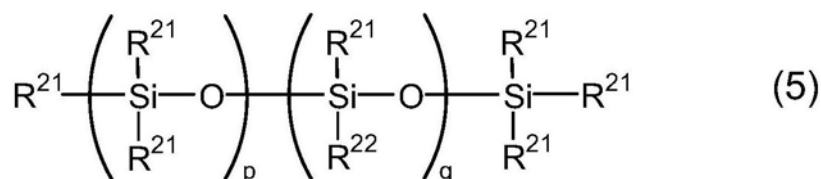
[0374] <71>一种上述<1>~<70>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物的制造方法,其中,在自由基反应性有机聚硅氧烷的存在下,使含有玻璃化转变温度T_g为60℃以上的非离子性不饱和单体以及阳离子性不饱和单体的不饱和单体聚合。

[0375] <72>如上述<71>所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物的制造方法,其中,自由基反应性有机聚硅氧烷是使自由基反应性赋予剂与具有反应性官能团的有机聚硅氧烷进行反应而得到的。

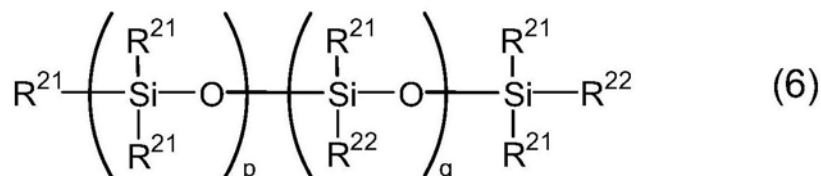
[0376] <73>一种有机聚硅氧烷接枝聚合物的制造方法,其中,所述有机聚硅氧烷接枝聚合物具有有机聚硅氧烷链段作为主链、且具有来自不饱和单体的聚合物链段作为侧链,

[0377] 所述制造方法为:在下述通式(5)或(6)所表示的自由基反应性有机聚硅氧烷的存在下,使包含玻璃化转变温度T_g为60℃以上的非离子性不饱和单体以及阳离子性不饱和单体的不饱和单体聚合,从而得到有机聚硅氧烷接枝聚合物,

[0378] 在得到的有机聚硅氧烷接枝聚合物中,有机聚硅氧烷链段的含量为35质量%以上且70质量%以下,来自不饱和单体的聚合物链段中,来自玻璃化转变温度T_g为60℃以上的非离子性不饱和单体的重复单元(但是,不包括来自具有氨基的不饱和单体的重复单元)的含量为40质量%以上且90质量%以下,来自阳离子性不饱和单体的重复单元的含量为10质量%以上且60质量%以下。



[0379]



[0380] (通式(5)和(6)中,R²¹分别独立地表示碳原子数为1以上且22以下的烷基或碳原子数为6以上且14以下的芳基,R²²表示含有自由基反应性官能团的烷基。p表示2以上且4000以下的数,q表示2以上且500以下的数。式中,p个重复单元和q个重复单元的结合方式是,各个重复单元以嵌段方式连接或以无规方式连接。)

[0381] <74>如上述<73>所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物的制造方法,其中,自由基反应性官能团为选自乙烯性不饱和基团、卤素基团、以及巯基中的基团,优选为巯基。

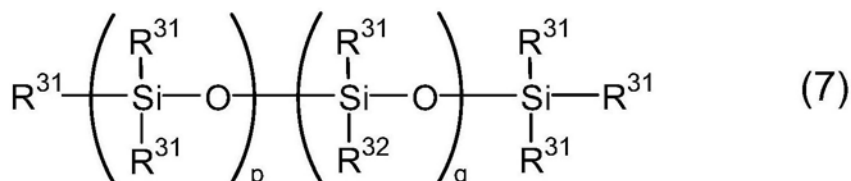
[0382] <75>如上述<73>或<74>所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物的制造方法,其中,通式(5)和(6)中的R²²所示的含自由基反应性基团的烷基的碳原子数为2以上,优选为3以上,且为20以下,优选为15以下,进一步优选为10以下,更加优选为8以下。

[0383] <76>如上述<73>~<75>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物的制造方法,其中,自由基反应性有机聚硅氧烷的重均分子量优选为5000以上,优选为1万以上,进一步优选为2万以上,另外,优选为20万以下,进一步优选为15万以下,更加优选为10万以下,进一步更优选为6万以下。

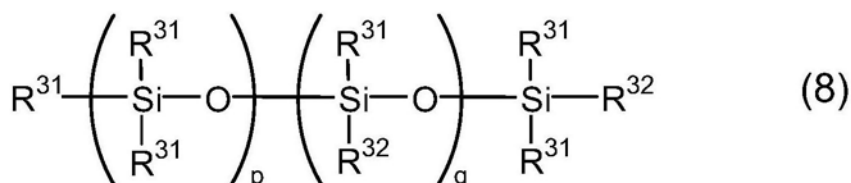
[0384] <77>如上述<73>~<76>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物的制造方法,其中,每单位质量的自由基反应性有机聚硅氧烷中存在的自由基反应性官能团的摩尔数为1/500摩尔/克以下,优选为1/700摩尔/克以下,进一步优选为1/1000摩尔/克以下,更加优选为1/1500摩尔/克以下,为1/1万摩尔/克以上,优选为1/5000摩尔/克以上,进一步优选为1/3000摩尔/克以上,更加优选为1/2500摩尔/克以上。

[0385] <78>如上述<73>~<77>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物的制造方法,其中,不饱和单体中,T_g为60℃以上的非离子性不饱和单体和阳离子性不饱和单体的组成之和优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,更加优选为90质量%以上,进一步更优选为95质量%以上,且优选为100质量%以下。

[0386] <79>如上述<73>~<78>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物的制造方法,其中,自由基反应性有机聚硅氧烷是使自由基反应性赋予剂与下述通式(7)或(8)所表示的具有反应性官能团的有机聚硅氧烷进行反应而得到的。



[0387]



[0388] (式中,R³¹分别独立地表示碳原子数为1~22的烷基或碳原子数为6~14的芳基,R³²表示具有反应性官能团的烷基。p表示2以上且4000以下的数,q表示2以上且500以下的数。式中,p个重复单元和q个重复单元的结合方式是,各个重复单元以嵌段方式连接或以无规方式连接。)

[0389] <80>如上述<73>~<79>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物的制造方法,其中,反应性官能团为选自羟基、氨基、羧基以及环氧基中的基团。

[0390] <81>一种毛发化妆品,其中,含有上述<1>~<70>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物。

[0391] <82>上述<1>~<70>中任一项所述的有机聚硅氧烷接枝聚合物在毛发化妆品中的用途。

[0392] <83>一种毛发化妆方法,其中,将上述<1>~<70>中任一项所述的有机聚硅氧烷接

枝聚合物施用于毛发上。

[0393] 实施例

[0394] 在以下的实施例中,只要没有特别说明“%”意味着“质量%”。

[0395] <具有反应性官能团的有机聚硅氧烷的重均分子量(MW_{sim})和自由基反应性有机聚硅氧烷的重均分子量(MW_{ra})的GPC测定条件>

[0396] 柱:将2根K-804L(日本东曹株式会社制造)串联连接使用

[0397] 洗脱液:1mM二甲基十二烷基胺/氯仿

[0398] 流量:1.0mL/min

[0399] 柱温度:40℃

[0400] 检测器:RI

[0401] 样品:5mg/mL、500μL

[0402] 使用上述条件,以聚苯乙烯换算来测定重均分子量。

[0403] <每单位质量由侧链伯氨基丙基改性有机聚硅氧烷(具有反应性官能团的有机聚硅氧烷)合成的巯基改性有机聚硅氧烷(自由基反应性有机聚硅氧烷)中的巯基的摩尔数的计算>

[0404] 测定侧链伯氨基丙基改性有机聚硅氧烷(具有反应性官能团的有机聚硅氧烷)、以及由侧链伯氨基丙基改性有机聚硅氧烷与N-乙酰基-DL-同型半胱氨酸硫代内酯(自由基反应性赋予剂)的反应得到的包含巯基改性有机聚硅氧烷(自由基反应性有机聚硅氧烷)的混合物的氨基量,由此测定由反应消耗的氨基量。氨基量的测定按照基于ASTM D 2073的方法进行。具体测定方法为:在烧瓶中量取约10g样品(自由基反应性有机聚硅氧烷),加入50mL乙醇并进行搅拌,使用电位差滴定装置用0.2mol/L的乙醇性盐酸溶液进行滴定,同时进行空白试验以进行校正。

[0405] 根据氨基量的测定结果,首先通过下述式(II)求得氨基的转化率:α(%).

[0406] $\alpha(\%) = [1 - [a_1 \times (f+g) / (a_0 \times f)]] \times 100$ (II)

[0407] 上式中,a₀、a₁分别表示每单位质量的侧链伯氨基丙基改性有机聚硅氧烷中的氨基的摩尔数、和与自由基反应性赋予剂反应后的反应混合物中的每单位质量中的氨基的摩尔数,f表示侧链伯氨基丙基有机聚硅氧烷的加入总质量,g表示自由基反应性赋予剂的加入总质量。

[0408] 认为反应后的自由基反应性有机聚硅氧烷上有与由反应消耗的氨基相同数量的巯基生成,由下述计算式(III)算出巯基改性有机聚硅氧烷的每单位质量中的巯基的摩尔数(S)。

[0409] $S(\text{摩尔/克}) = (a_0 \times f \times \alpha / 100) / [f + (a_0 \times f \times \alpha / 100) \times h]$ (III)

[0410] 上式中,a₀、a₁、f、g分别表示与上述式(II)中的a₀、a₁、f、g相同的意思,h表示自由基反应性赋予剂的分子量。

[0411] <不饱和单体的转化率测定方法>

[0412] 聚合反应时的不饱和单体的转化率是使用气相色谱法,在以下的条件下测定未反应的不饱和单体,从而算出转化率。

[0413] [气相色谱的测定条件]

[0414] 柱:SUPELCO PTA-5(Sigma-Aldrich制造,30m×250μm×0.5μm)模式:无分流模式

[0415] 注入口温度:250℃

[0416] 柱温箱:40~280℃

[0417] 检测器:FID

[0418] 检测器温度:300℃

[0419] 样品:50mg/g乙醇溶液、1.0μL

[0420] 合成例1

[0421] (自由基反应性有机聚硅氧烷A的合成)

[0422] 在安装有回流冷凝管、温度计、氮导入管、搅拌装置的可分离型烧瓶中,作为具有反应性官能团的有机聚硅氧烷加入100g的侧链伯氨基丙基改性有机聚硅氧烷KF-8003(重均分子量50000,每单位质量中的氨基的摩尔数:1/1970摩尔/克,信越化学工业公司制造),并加入8g的N-乙酰基-DL-同型半胱氨酸硫代内酯。在氮气氛下升温至100℃,搅拌3小时,合成具有巯基的自由基反应性有机聚硅氧烷Si-SH A。通过电位差滴定测定来测定氨基的残留量,结果发现,作为原料的侧链伯氨基丙基改性有机聚硅氧烷的氨基的98%与N-乙酰基-DL-同型半胱氨酸硫代内酯发生了反应(氨基转化率98%)。因此,每单位质量的自由基反应性有机聚硅氧烷Si-SH A中的巯基的摩尔数为1/2170摩尔/克。通过GPC测定求得的自由基反应性有机聚硅氧烷Si-SH A的重均分子量为50000。

[0423] 合成例2

[0424] 除了将合成例1中的每单位质量的侧链伯氨基丙基改性有机聚硅氧烷中的氨基的摩尔数、以及重均分子量改变为表1所示的条件(东丽道康宁公司制造)以外,进行与合成例1同样的操作,得到自由基反应性有机聚硅氧烷Si-SH B。

[0425] [表1]

[0426]

		合成例	
		1	2
侧链伯氨基丙基改性有机聚硅氧烷	重均分子量	50000	30000
	氨基的摩尔数(摩尔/克)*1	1/1970	1/2030
反应后的氨基转化率(%)		98	99
自由基反应性有机聚硅氧烷	名称	Si-SH A	Si-SH B
	重均分子量	50000	30000
	巯基的摩尔数(摩尔/克)*2	1/2170	1/2210

[0427] *1每单位质量的侧链伯氨基丙基改性有机聚硅氧烷中

[0428] *2每单位质量的自由基反应性有机聚硅氧烷中

[0429] 实施例1

[0430] <有机聚硅氧烷接枝聚合物A的合成>

[0431] 在安装有回流冷凝管、温度计、氮导入管、搅拌装置的可分离型烧瓶中加入20g乙醇。在氮气氛下,常压下,一边在乙醇的回流温度下进行搅拌,一边分别在不同的滴液漏斗中加入下述溶液(a)和溶液(b),同时用3小时进行滴加。

[0432] 溶液(a):将14.7g的N-[(二甲基氨基)丙基]丙烯酰胺(和光纯药工业株式会社制

造,以下称为“DMPAA”)、9.8g的N-叔丁基丙烯酰胺(和光纯药工业株式会社制造,以下称为“tBuAAm”)、45.6g乙醇混合得到的溶液。

[0433] 溶液(b):将30g自由基反应性有机聚硅氧烷Si-SH A(上述合成例1中合成)、0.3g的2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)(和光纯药工业株式会社制造,偶氮类聚合引发剂,商品名称:V-65B)、16.2g乙醇混合得到的溶液。

[0434] 滴加结束之后,一边使乙醇回流一边进行搅拌1小时。此时聚合基本结束,测定DMPAA和tBuAAm的转化率,结果分别为87%和86%。其后,为了降低未反应的不饱和单体,用1小时滴加溶液(C)。

[0435] 溶液(C):将0.3g的2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)(和光纯药工业株式会社制造,偶氮类聚合引发剂,商品名称:V-65B)、10g乙醇混合得到的溶液。

[0436] 滴加结束之后,一边使乙醇回流一边进行搅拌1小时,然后,测定DMPAA和tBuAAm的转化率,结果分别为95%和94%。将反应溶液放冷至室温,添加作为中和剂的乳酸(和光纯药工业株式会社制造)8.5g。减压下从反应混合物中除去溶剂,得到作为淡黄色固体的有机聚硅氧烷接枝聚合物A。

[0437] 实施例2~11

[0438] <有机聚硅氧烷接枝聚合物B~K的合成>

[0439] 除了将实施例1中使用的自由基反应性有机聚硅氧烷、T_g为60℃以上的非离子性不饱和单体、阳离子性不饱和单体的种类和加入量、中和剂的添加量改变为表2所示的条件以外,进行与实施例1同样的操作,得到有机聚硅氧烷接枝聚合物B~K。

[0440]

[表 2]

		实施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
自由基反应性 有机聚硅氧烷	Si-SH A	30.0	30.0	30.0	—	19.0	38.2	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	加入量 (g)	30.0	30.0	30.0	—	19.0	38.2	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
Si-SH B	加入质量组成 ¹⁾	55%	55%	55%	—	35%	70%	55%	55%	55%	55%	55%
	加入量 (g)	—	—	—	30.0	—	—	—	—	—	—	—
Tg 为 60°C 以上 的非离子性不饱和 单体	Si-SH B	—	—	—	55%	—	—	—	—	—	—	—
	加入质量组成 ²⁾	—	—	—	55%	—	—	—	—	—	—	—
阳离子性 不饱和单体	tBuAAm	9.6	16.0	22.1	16.0	22.9	10.6	—	16.0	—	12.3	17.2
	加入量 (g)	9.6	16.0	22.1	16.0	22.9	10.6	—	16.0	—	12.3	17.2
其它不饱和单体	tBuMA	—	—	—	—	—	—	16.0	—	16.0	—	—
	加入质量组成 ²⁾	—	—	—	—	—	—	16.0	—	16.0	—	—
中和剂 有机聚硅氧烷接枝聚合物	DMAPPA	14.7	8.6	2.5	8.6	12.4	5.7	8.6	—	—	6.1	3.7
	加入量 (g)	14.7	8.6	2.5	8.6	12.4	5.7	8.6	—	—	6.1	3.7
其它不饱和单体	DEAEMA	60%	35%	10%	35%	35%	35%	35%	—	—	25%	15%
	加入质量组成 ²⁾	60%	35%	10%	35%	35%	35%	35%	—	—	25%	15%
其它不饱和单体	HEAAm	—	—	—	—	—	—	—	8.6	8.6	—	—
	加入量 (g)	—	—	—	—	—	—	—	8.6	8.6	—	—
中和剂 有机聚硅氧烷接枝聚合物	PEGMA	—	—	—	—	—	—	—	35%	35%	—	—
	加入质量组成 ²⁾	—	—	—	—	—	—	—	35%	35%	—	—
中和剂 有机聚硅氧烷接枝聚合物	乳酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.7
	添加量 (g)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.7
中和剂 有机聚硅氧烷接枝聚合物	添加量 (g)	8.5	5.0	1.4	5.0	7.1	3.3	5.0	4.2	4.2	3.5	2.1
	添加量 (g)	8.5	5.0	1.4	5.0	7.1	3.3	5.0	4.2	4.2	3.5	2.1
有机聚硅氧烷接枝聚合物		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K

1) 自由基反应性有机聚硅氧烷和不饱和单体加入总量中的自由基反应性有机聚硅氧烷组成

2) 不饱和单体加入总量中的各不饱和单体的组成

[0441] 比较例1~4

[0442] <有机聚硅氧烷接枝聚合物L~O的合成>

[0443] 除了将实施例1中使用的自由基反应性有机聚硅氧烷、Tg为60℃以上的非离子性不饱和单体、阳离子性不饱和单体的种类和加入量改变为表3所示的条件以外,进行与实施例1同样的操作,得到有机聚硅氧烷接枝聚合物L~O。

[0444] [表3]

[0445]

			比较例			
			1	2	3	4
自由基反应性有机聚硅氧烷	Si-SH A	加入量 (g)	21.8	30.0	16.4	40.9
		加入质量组成 ¹⁾	40%	55%	30%	75%
Tg 为 60℃ 以上的非离子性不饱和单体	tBuAAm	加入量 (g)	31.065	8.1	24.9	8.9
		加入质量组成 ²⁾	95%	33%	65%	65%
阳离子性不饱和单体	DMAPP A	加入量 (g)	1.6	8.1	13.4	4.8
		加入质量组成 ²⁾	5%	33%	35%	35%
其它不饱和单体	HEAAm	加入量 (g)	—	8.1	—	—
		加入质量组成 ²⁾	—	33%	—	—
中和剂	乳酸	添加量 (g)	0.9	4.1	7.7	2.8
有机聚硅氧烷接枝聚合物			L	M	N	O

[0446] 1) 自由基反应性有机聚硅氧烷和不饱和单体加入总量中的自由基反应性有机聚硅氧烷组成

[0447] 2) 不饱和单体加入总量中的各不饱和单体的组成

[0448] 表2和表3中的记号表示以下的意思。

[0449] tBuMA: 甲基丙烯酸t-丁基酯(和光纯药工业株式会社制造)

[0450] DEAEMA: 甲基丙烯酸二乙基氨基乙基酯(和光纯药工业株式会社制造)

[0451] HEAAm: N-(2-羟基乙基) 丙烯酰胺(株式会社兴人制造)

[0452] PEGMA: 甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯(平均加成摩尔数9)(日本乳化剂株式会社制造)

[0453] [评价]

[0454] <毛发定型能力评价>

[0455] 调制实施例1~11和比较例1~4中得到的有机聚硅氧烷接枝聚合物的5质量%乙醇溶液,以下述的条件将该溶液涂布于毛发上,进行定型能力评价。将结果一并示于表4中。

[0456] (评价条件)

[0457] 将长度30cm、重量6g的白种人毛发的卷发的发束用于评价。以该发束整体湿润的方式用水弄湿,涂布1.2g各有机聚硅氧烷接枝聚合物的5质量%乙醇溶液,从表侧和里侧交替通过梳子5次。接着,用电吹风使发束完全干燥之后,用直发铁(CREATE ION Co., Ltd. 制造,注册商标:CREATE ION, 150~160℃)夹住发束的根部,保持夹住的状态向着发梢滑动直发铁来拉伸发束,进行该操作3次,其后,进一步添加梳子重复2次同样的处理。该一系列处

理结束,使之冷却至室温之后,按照以下的标准进行目视评价。各评价结果是由3名专业评价人员进行共计5次评价的平均值。

[0458] (评价标准)

[0459] (1) 发型的完成性

[0460] 对于在上述发束处理条件下冷却至室温之后的发束的状态,根据以下的判定标准目视评价。如果评价平均值为4.0以上,则可以说发型的完成性良好。

[0461] 5:毛发的卷曲笔直地伸展,发束整体如1块板那样齐整。

[0462] 4:毛发的卷曲笔直地伸展,发束大致整体齐整。

[0463] 3:虽然毛发的卷曲伸展,但是发束的齐整性差。

[0464] 2:虽然毛发的卷曲伸展,但是发束完全没有齐整性。

[0465] 1:毛发的卷曲完全没有伸展。

[0466] (2) 高湿度下的定型保持性

[0467] 对于在上述的毛发处理条件下完成了一系列的处理之后的发束,在温度25℃、相对湿度90%以上的环境下将发梢向下悬吊放置。对于放置1小时时的发束的状态通过目视评价。如果评价平均值为3.0以上,则可以说高湿度下的定型保持性良好。

[0468] 5:毛发的卷曲一直伸直,发束整体一直齐整。

[0469] 4:虽然毛发的卷曲大致一直伸直,但是发束的前部的齐整性差。

[0470] 3:毛发整体有起伏,发束的齐整性差。

[0471] 2:毛发出现显著的起伏,发束的齐整性差。

[0472] 1:发束整体变得零乱。

[0473]

[表 4]

	实施例											比较例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4
有机聚硅氧烷接枝聚合物	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
发型的完成性	4.6	5.0	4.8	5.0	5.0	4.0	4.8	4.8	4.4	4.4	4.6	3.4	3.2	3.2	3.4
定型 高湿度下的定型保持性	3.8	5.0	5.0	5.0	3.4	3.2	4.8	4.6	4.2	3.8	3.6	3.2	1.4	2.4	2.2

[0474] 产业上的可利用性

[0475] 本发明的有机聚硅氧烷接枝聚合物最适合用于在毛发温度为50℃以上时对毛发

赋形之后,将毛发的温度冷却至小于50℃,由此将赋形后的发型固定的整发方法。并且,本发明的有机聚硅氧烷接枝聚合物在高湿度下的定型保持性优异,作为毛发化妆品是有用的。