

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年12月11日 (11.12.2008)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2008/149532 A1

- (51) 国際特許分類:  
A61K 8/81 (2006.01) A61K 8/37 (2006.01)  
A61K 8/33 (2006.01) A61Q 5/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/001372
- (22) 国際出願日: 2008年5月30日 (30.05.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2007-146186 2007年5月31日 (31.05.2007) JP  
特願2007-189700 2007年7月20日 (20.07.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大鹿 正人 (OSHIKA, Masato) [JP/JP]; 〒1318501 東京都墨田区文花2丁目1番3号 花王株式会社研究所内 Tokyo (JP). 狩谷 直洋 (KARIYA, Naohiro) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 花王株式会社社内 Tokyo (JP). 佐藤 央子 (SATO, Nakako) [JP/JP]; 〒1318501 東京都墨田区文花2丁目1番3号 花王株式会社研究所内 Tokyo (JP). 中村 敦 (NAKAMURA, Atsushi) [JP/JP]; 〒1318501 東京都墨田区文花2丁目1番3号 花王株式会社研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人アルガ特許事務所 (THE PATENT CORPORATE BODY ARUGA PATENT OFFICE); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番6号共同ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(54) Title: HAIR COSMETIC

(54) 発明の名称: 毛髪化粧料

(57) Abstract: Disclosed is a hair cosmetic which comprises the components (A) and (B) shown below, and contains a compound having two or more hydroxyl groups in the molecule, having a molecular weight of 62 to 1000 and taking a liquid state at 30°C in an amount of less than 1 mass%. (A) At least one copolymer selected from the following (A1) and (A2): (A1): a copolymer comprising (a) 30 to 80 mass% of a (meth)acrylamide monomer, (b) 2 to 50 mass% of a (meth)acrylamide monomer, (c) 0 to 30 mass% of a (meth)acrylic acid ester monomer or a (meth)acrylamide monomer, and (d) 0 to 40 mass% of a (meth)acrylic acid ester monomer; and (A2): a copolymer comprising (a) 30 to 80 mass% of a (meth)acrylamide monomer, (b) 5 to 45 mass% of a (meth)acrylic acid ester monomer, (c) 2 to 30 mass% of a (meth)acrylic acid ester monomer or a (meth)acrylamide monomer, and (d) 0 to 30 mass% of a (meth)acrylic acid ester monomer. (B) At least one member selected from a long-chain alkyl glyceryl ether, a fatty acid monoglyceride, a fatty acid diglyceride and a fatty acid triglyceride.

(57) 要約: 次の成分 (A) 並びに (B) を含有し、水酸基を分子内に2個以上有し、分子量62~1000であり、30°Cで液状の化合物の含有量が1質量%未満である毛髪化粧料。(A) (A1) 及び (A2) から選ばれる1種以上の共重合体、(A1) (a) (メタ) アクリルアミド系モノマー 30~80質量%、(b) (メタ) アクリルアミド系モノマー 2~50質量%、(c) (メタ) アクリル酸エステル系モノマー又は (メタ) アクリルアミド系モノマー 0~30質量%、(d) (メタ) アクリル酸エステル系モノマー 0~40質量%の共重合体、(A2) (a) (メタ) アクリルアミド系モノマー 30~80質量%、(b) (メタ) アクリル酸エステル系モノマー 5~45質量%、(c) (メタ) アクリル酸エステル系モノマー又は (メタ) アクリルアミド系モノマー 2~30質量%、(d) (メタ) アクリル酸エステル系モノマー 0~30質量%の共重合体、(B) 長鎖アルキルグリセリルエーテル、脂肪酸モノグリセリド、脂肪酸ジグリセリド及び脂肪酸トリグリセリドから選ばれる1種以上

WO 2008/149532 A1

## 明 細 書

### 毛髪化粧品

#### 技術分野

[0001] 本発明は、毛髪化粧品に関する。

#### 背景技術

[0002] 従来、整髪に用いるエアゾール式毛髪化粧品は、整髪性ポリマーの固着力を用いて、髪を固定するものが一般的であるが、一度固定した後は再整髪できず、仕上がった髪がごわつく、硬いなどの不満が生じている。

一方、ヘアワックスなどのスタイリング剤では、髪を油の粘着力で保持することから、髪は固まることなく自然な仕上がりが得られ、再整髪も可能であるが、油による粘着力はべたつきの原因となる。しかも整髪性ポリマーの固着力に比べて極めて弱く、思いどおりのヘアスタイルを長時間保持することは難しい。

[0003] 整髪性ポリマーと油剤を含有し、一定以上の粘着力を有する毛髪化粧品が、頭髪を固めずに自然なまとまりを付与でき、ヘアスタイルの保持性に優れたものとして提案されている（特許文献1）。しかし、このものは、粘着性が十分でないため、再整髪性が低く、思いどおりのヘアスタイルを長時間保持することは難しく、仕上がりの髪がふんわりした仕上がりにならないという問題があった。

[0004] また、ふわっとした仕上がりと再整髪が可能なエアゾール式毛髪化粧品として、整髪性ポリマーとポリオールとを一定比率で含有し、更に特定の可塑剤を含有する組成物を原液とするものが提案されている（特許文献2）。しかしながら、このものも、粘着性が十分でないため、思いどおりのヘアスタイルを長時間保持することは難しい。また、より再整髪性に優れた毛髪化粧品や整髪方法が望まれていた。

特許文献1：特開平11-116443号公報

特許文献2：特開2005-68134号公報

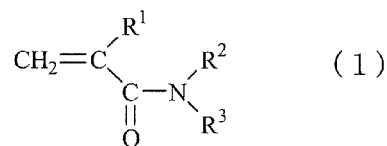
## 発明の開示

[0005] 本発明は、次の成分（A）並びに（B）を含有し、水酸基を分子中に2個以上有し、分子量62～1000であり、30℃で液状の化合物の含有量が1質量%未満である毛髪化粧料を提供するものである。

（A）（A1）及び（A2）から選ばれる1種以上の共重合体、

（A1）(a)一般式（1）

[0006] [化1]

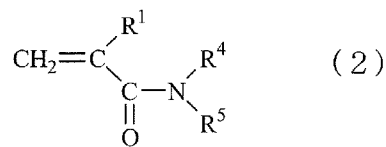


[0007] （式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は同一又は異なって水素原子又は炭素数4～12のアルキル基を示すが、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>が共に水素原子となることはない）

で表わされる（メタ）アクリルアミド系モノマー 30～80質量%、

(b)一般式（2）

[0008] [化2]

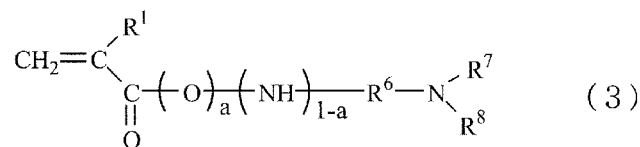


[0009] （式中、R<sup>1</sup>は前記と同じものを示し、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は同一又は異なって水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を示す）

で表わされる（メタ）アクリルアミド系モノマー 2～50質量%、

(c)一般式（3）

[0010] [化3]

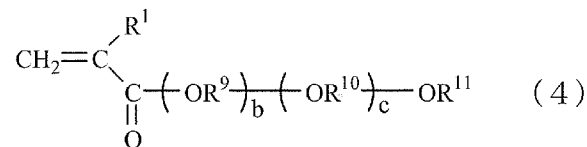


[0011] (式中、 $R^1$  は前記と同じものを示し、 $R^6$  は炭素数 2 又は 3 のアルキレン基を、 $R^7$  及び  $R^8$  は同一又は異なってメチル基又はエチル基を示す。 $a$  は 0 又は 1 の数を示す)

で表わされる (メタ) アクリル酸エステル系モノマー又は (メタ) アクリルアミド系モノマー 0~30 質量%、及び

(d) 一般式 (4)

[0012] [化4]

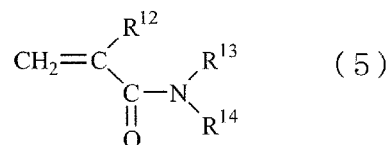


[0013] (式中、 $R^1$  は前記と同じものを示し、 $R^9$  及び  $R^{10}$  は同一又は異なって炭素数 2~4 のアルキレン基を、 $R^{11}$  は水素原子、炭素数 1~10 のアルキル基又はフェニル基を示す。 $b$  及び  $c$  はそれぞれ 0~50 の数を示すが、 $b$  及び  $c$  が同時に 0 となることはない)

で表わされる (メタ) アクリル酸エステル系モノマー 0~40 質量%の共重合体、

(A 2) (a) 一般式 (5)

[0014] [化5]



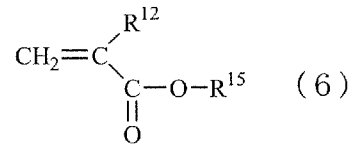
[0015] (式中、 $R^{12}$  は水素原子又はメチル基を、 $R^{13}$  及び  $R^{14}$  は同一又は異なって水素原子又は炭素数 4~12 のアルキル基を示すか、 $R^{13}$  と  $R^{14}$  が一緒になって隣接する窒素原子と共に環を形成する)

で表わされる (メタ) アクリルアミド系モノマー 30~80 質量%、

(b) 一般式 (6)

[0016]

[化6]

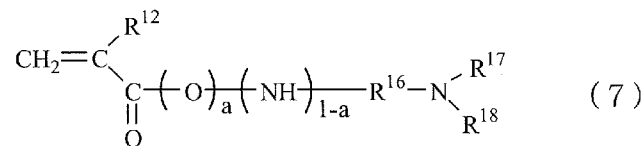


[0017] (式中、 $\text{R}^{12}$  は前記と同じものを示し、 $\text{R}^{15}$  は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す)

で表される (メタ) アクリル酸エステル系モノマー 5 ~ 45 質量%、

(c) 一般式 (7)

[0018] [化7]

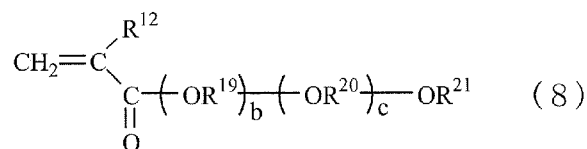


[0019] (式中、 $\text{R}^{12}$  は前記と同じものを示し、 $\text{R}^{16}$  は炭素数 2 又は 3 のアルキレン基を、 $\text{R}^{17}$  及び  $\text{R}^{18}$  は同一又は異なってメチル基又はエチル基を示す。 $a$  は 0 又は 1 の数を示す)

で表わされる (メタ) アクリル酸エステル系モノマー又は (メタ) アクリルアミド系モノマー 2 ~ 30 質量%、及び

(d) 一般式 (8)

[0020] [化8]



[0021] (式中、 $\text{R}^{12}$  は前記と同じものを示し、 $\text{R}^{19}$  及び  $\text{R}^{20}$  は同一又は異なって炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基を、 $\text{R}^{21}$  は水素原子又はメチル基を示す。 $b$  及び  $c$  はそれぞれ 0 ~ 50 の数を示すが、 $b$  及び  $c$  が同時に 0 となることはない) で表わされる (メタ) アクリル酸エステル系モノマー 0 ~ 30 質量% の共重合体、

(B) 長鎖アルキルグリセリルエーテル、脂肪酸モノグリセリド、脂肪酸ジ

グリセリド及び脂肪酸トリグリセリドから選ばれる1種以上

[0022] また、本発明は、(A') 整髪性ポリマー及び(B') 可塑剤を含有し、下記測定方法により測定される粘着力が20gf/cm<sup>2</sup>以上であるエアゾール式毛髪化粧料を、髪を持ち上げ、持ち上げた髪の内側にスプレーする整髪方法を提供するものである。

(測定方法)

エアゾール式毛髪化粧料を丸型フラスコにとり、ロータリーエバポレータで15mmHg~20mmHgの範囲に減圧しながら60°Cで恒量化することで、揮発性成分を除去して乾燥残分を得、該乾燥残分の10質量%エタノール溶液を調製する。25°C65%の環境において、この溶液をPET製シート上にバーコーターを用いて均一に広げて塗布し、40°Cで60分間乾燥させ、測定試料とする。次いで、25°C、65%RHで30分間保持した後、タッキングテスターにより、ポリプロピレン製プローブ側基盤(8mm径)、プローブ進入速度120mm/sec、加圧力200gf、加圧時間3秒、プローブ引き上げ速度600mm/secの条件下で、乾燥残分の粘着力を測定する。

[0023] 本発明の毛髪化粧料は、整髪性及び再整髪性に優れ、しかも、べたつきやごわつきのないものである。また、本発明によれば、ふわっと軽いまとまりが得られ、仕上がったヘアスタイルを長時間保持すると共に、ヘアスタイルが崩れた場合にも再整髪可能で、しかもべたつきやごわつきがない。

### 発明を実施するための最良の形態

[0024] 本発明は、整髪性及び再整髪性に優れた毛髪化粧料に関する。また、本発明は、ふわっと軽いまとまりが得られ、仕上がったヘアスタイルを長時間保持すると共に、ヘアスタイルが崩れた場合にも再整髪可能で、しかもべたつきやごわつきがない整髪方法に関する。

[0025] 本発明者は、特定の被膜形成性共重合体と、可塑剤成分を組み合わせるにより、整髪性及び再整髪性に優れるとともに、べたつきやごわつきのない毛髪化粧料が得られることを見出した。また、整髪性ポリマーと可塑剤を含有するエアゾール式毛髪化粧料であって、乾燥残分の粘着力が高い

エアゾール式毛髪化粧料を、持ち上げた髪の内側にスプレーすることにより、前記課題を解決して、整髪する方法を見出した。

- [0026] 本発明で用いる成分(A)の共重合体のうち、(A1)における(a)一般式(1)で表わされる(メタ)アクリルアミド系モノマーとしては、例えばN-n-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-tert-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-オクチル(メタ)アクリルアミド、N-ラウリル(メタ)アクリルアミド、N-1-メチルウンデシル(メタ)アクリルアミド、N-2-エチルヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-tert-オクチル(メタ)アクリルアミドが挙げられる。中でも、N-tert-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-tert-オクチル(メタ)アクリルアミド、N-2-エチルヘキシル(メタ)アクリルアミド等のN-分岐アルキル(メタ)アクリルアミドがより好ましい。

これらは単独又は2種以上を組み合わせ、モノマー全体の30~80質量%、好ましくは40~70質量%用いられる。

- [0027] (b)一般式(2)で表わされる(メタ)アクリルアミド系モノマーとしては、例えば(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミドが挙げられる。中でも、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド等がより好ましい。

これらは単独又は2種以上を組み合わせ、モノマー全体の2~50質量%、好ましくは10~35質量%用いられる。

- [0028] (c)一般式(3)で表わされる(メタ)アクリル酸エステル系及び(メタ)アクリルアミド系モノマーとしては、例えばN,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロ

ピル（メタ）アクリルアミドが挙げられる。

これらは単独又は2種以上を組み合わせ、モノマー全体の0～30質量%、好ましくは0～10質量%、更に好ましくは0.5～5質量%用いられる。

[0029] また、(d)一般式(4)で表わされるモノマーは、ポリオキシアルキレン鎖を有する（メタ）アクリル酸エステルである。式中、R<sup>11</sup>は水素原子、炭素数1～10のアルキル基又はフェニル基であり、好ましくは水素原子又は炭素数1～4のアルキル基、より好ましくはメチル基である。かかる（メタ）アクリル酸エステル系モノマー(4)としては、例えばヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ブトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートが挙げられる。ポリオキシアルキレン鎖は、C<sub>2-4</sub>アルキレンオキシドのホモポリマー又はコポリマーであり、コポリマーの場合はエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のブロック共重合体でもランダム共重合体でもよい。アルキレンオキシドの重合度はガスクロマトグラフィーにて分析することができ、平均値で1～50であるものが好ましい。

これらは単独又は2種以上を組み合わせ、モノマー全体の0～40質量%、好ましくは5～30質量%、更に好ましくは10～25質量%用いられる。

[0030] (A1)の共重合体としては、  
N-tert-ブチル（メタ）アクリルアミド/N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド/N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド/メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、



N-tert-ブチル（メタ）アクリルアミド/N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド/N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート/メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、

N-tert-ブチル（メタ）アクリルアミド/N-メチル（メタ）アクリルアミド/N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート/メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、

N-tert-ブチル（メタ）アクリルアミド/N-メチル（メタ）アクリルアミド/N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド/メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、

N-tert-ブチル（メタ）アクリルアミド/N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド/N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、

N-tert-オクチル（メタ）アクリルアミド/N, N-ジエチル（メタ）アクリルアミド/N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド/メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、

N-tert-オクチル（メタ）アクリルアミド/N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド/N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド/メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、

N-tert-ブチル（メタ）アクリルアミド/N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド/N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド/2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、

N-tert-ブチル（メタ）アクリルアミド/N, N-ジエチル（メタ）アクリルアミド/N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド/メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート

が好ましく、

N-tert-ブチル（メタ）アクリルアミド/N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド/N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド/メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0031] また、(A2)における(a)一般式(5)で表わされる(メタ)アクリルアミド系モノマーとしては、例えば(メタ)アクリルアミド、N-n-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-tert-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-オクチル(メタ)アクリルアミド、N-ラウリル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリンが挙げられ、中でもN-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-オクチル(メタ)アクリルアミド、N-ラウリル(メタ)アクリルアミドがより好ましい。

これらは単独又は2種以上を組み合わせ、モノマー全体の30~80質量%、好ましくは40~70質量%用いられる。

[0032] (b)一般式(6)で表わされる(メタ)アクリル酸エステル系モノマーとしては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチルが挙げられる。

これらは単独又は2種以上を組み合わせ、モノマー全体の5~45質量%、好ましくは10~40質量%用いられる。

[0033] (c)一般式(7)で表わされる(メタ)アクリル酸エステル系及び(メタ)アクリルアミド系モノマーとしては、例えばN,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドが挙げられる。

これらは単独又は2種以上を組み合わせ、モノマー全体の2~30質量%、好ましくは5~20質量%用いられる。

[0034] また、(d)一般式(8)で表わされる(メタ)アクリル酸エステル系モノマーとしては、例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートが挙げられる。ポリオキシアルキレン

鎖は、 $C_{2-4}$ アルキレンオキシドのホモポリマー又はコポリマーであり、コポリマーの場合はエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のブロック共重合体でもランダム共重合体でもよい。アルキレンオキシドの重合度はガスクロマトグラフィーにて分析することができ、平均値で1～50であるものが好ましい。

これらは単独又は2種以上を組み合わせ、モノマー全体の0～30質量%、好ましくは5～15質量%用いられる。

[0035] (A2)の共重合体としては、

N-tert-ブチル(メタ)アクリルアミド/N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド/メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート/エチル(メタ)アクリレート、

N-tert-ブチル(メタ)アクリルアミド/N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート/メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート/エチル(メタ)アクリレート、

N-tert-ブチル(メタ)アクリルアミド/N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート/メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート、

N-tert-ブチル(メタ)アクリルアミド/N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート/メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート/エチル(メタ)アクリレート、

N-tert-ブチル(メタ)アクリルアミド/N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート/エチル(メタ)アクリレート、

N-tert-オクチル(メタ)アクリルアミド/N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート/メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート/n-ブチル(メタ)アクリレート、

N-tert-オクチル(メタ)アクリルアミド/N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート/メトキシポリエチレングリコール(メタ)ア

クリレート／*n*-ブチル（メタ）アクリレート、  
N-tert-ブチル（メタ）アクリルアミド／N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド／エチル（メタ）アクリレート  
が好ましく、  
N-tert-ブチル（メタ）アクリルアミド／N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド／メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート／エチル（メタ）アクリレートがより好ましい。

- [0036] (A1) 及び (A2) の共重合体は、それぞれ上記のようなモノマーを組み合わせ、例えば、特開平8-291206号公報、又は特開平2-180911号公報に記載の方法により、製造することができる。
- [0037] 得られる共重合体の重量平均分子量（ゲルろ過クロマトグラフィー（ポリエチレングリコール換算）による）は、重合条件を選択すれば1,000～1,000,000に制御でき、本発明においては、重量平均分子量10,000～500,000、更に20,000～200,000のものが好ましい。
- [0038] かくして得られる共重合体は、水溶性付与のために、その3級アミノ基を無機酸又は有機酸で中和して使用することができる。この場合、全3級アミノ基の50%以上を中和するのが好ましい。
- [0039] 無機酸としては、例えば塩酸、硫酸、リン酸等が；有機酸としては、例えば酢酸、グリコール酸、ジメチルグリコール酸、乳酸、ジメチロールプロピオン酸、酒石酸、クエン酸、マレイン酸、リンゴ酸等が挙げられる。
- [0040] また、共重合体中のアミノ基は、適当な4級化剤を用いて4級化することもできる。この場合は全3級アミノ基の50%以上を4級化することが好ましい。
- [0041] かかる4級化剤としては、例えばジメチル硫酸、ジエチル硫酸等の硫酸ジアルキル；塩化メチル、臭化プロピル、塩化ベンジル等のハロゲン化アルキルやハロゲン化アラキルなどが挙げられる。
- [0042] このような4級化共重合体は、モノマー（3）又は（7）を4級化剤にて

4級化を行った後に共重合させる方法によっても得ることができる。

[0043] 成分(A)の共重合体としては、(A1)及び(A2)から選ばれる1種以上を用いることができ、毛髪化粧料の全組成中(噴射剤を含有する場合は、噴射剤を含む毛髪化粧料全体。以下同じ)に0.3~10質量%含有するのが好ましく、0.5~5質量%、更に0.7~3.5質量%含有するのが、高い整髪力と再整髪性を得る上でより好ましい。

[0044] 成分(B)は、長鎖アルキルグリセリルエーテル、脂肪酸モノグリセリド、脂肪酸ジグリセリド及び脂肪酸トリグリセリドから選ばれるものである。

[0045] 長鎖アルキルグリセリルエーテルにおける長鎖アルキル基としては、直鎖又は分岐鎖のいずれでも良く、分岐鎖がより好ましい。長鎖アルキル基の炭素数としては、4~22、更に8~18のものが好ましい。具体例としては、2-エチルヘキシル基、オクチル基、デシル基、イソデシル基、ラウリル基、セチル基、ステアリル基、イソステアリル基、ベヘニル基が挙げられ、更にイソデシル基、ラウリル基、セチル基、イソステアリル基が好ましい。

[0046] また、脂肪酸モノグリセリド、脂肪酸ジグリセリド及び脂肪酸トリグリセリドにおける脂肪酸としては、炭素数4~22、更に8~18のものが好ましく、具体例としては、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、パルミトイル酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、リノール酸、オレイン酸、ベヘン酸が挙げられる。

これらの脂肪酸のモノグリセリド、ジグリセリドまたはトリグリセリドが好ましく、具体例としては、オレイン酸モノグリセリド、カプリル酸モノグリセリド、カプリン酸モノグリセリド、オレイン酸ジグリセリド、カプリル酸ジグリセリド、カプリン酸ジグリセリド、オレイン酸トリグリセリド、カプリル酸トリグリセリド、カプリン酸トリグリセリド等が挙げられる。

[0047] 成分(B)は、1種以上を用いることができ、成分(A)を可塑化して高い粘着力を引き出す観点から、毛髪化粧料の全組成中に0.5~15質量%含有するのが好ましく、0.8~8質量%、更に1~5質量%含有するのがより好ましい。

[0048] また成分（B）の2種以上を併用する場合には、脂肪酸モノグリセリドとアルキルグリセリルエーテルの少なくとも一方あるいは両方が含まれていることが好ましく、両方含まれていることがより好ましい。この場合、脂肪酸モノグリセリドとアルキルグリセリルエーテルの合計で、成分（B）全量中の45質量%以上をなしていることが好ましく、55質量%以上、更に65質量%以上がより好ましい。

[0049] また、成分（A）と（B）の含有質量割合は、高い整髪力と再整髪性を得る点から、 $(A) / (B) = 65 / 35 \sim 35 / 65$ 、更に $55 / 45 \sim 40 / 60$ の範囲に調整することが好ましい。

[0050] 本発明の毛髪化粧料には、更にエタノール及び／又は水が含有される。これらの含有量は、化粧料に含まれる共重合体や可塑剤の溶解性や噴霧状態を良好にする観点から、全組成中の4～98.4質量%が好ましく、30～98質量%、更に50～95質量%がより好ましい。

[0051] 本発明の毛髪化粧料は、水酸基を分子中に2個以上有し、分子量62～1000、好ましくは62～2000、より好ましくは62～3000、最も好ましくは62以上であり、30℃で液状の化合物の含有量が1質量%未満、好ましくは0.5質量%未満であり、更に、含有しないのがより好ましい。

かかる化合物としては、プロピレングリコール（分子量76.1）、1,3-ブチレングリコール（分子量90.1）、グリセリン（分子量92.1）、イソペンチレングリコール（分子量104.1）、ヘキシレングリコール（分子量118.2）、ジプロピレングリコール（分子量134.2）、ポリプロピレングリコール（重合度9、分子量540）、ポリエチレングリコール600等が挙げられる。なお、ここでいう「液状」とは、ブルックフィールド型回転粘度計（ローターNo. 2、回転数12rpm、60秒間、30℃）で測定した粘度が1000mPa・s以下の状態をいう。

[0052] また、本発明の毛髪化粧料は、通常の毛髪化粧料に使用される各種成分、例えば、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、両性界面活性剤、pH調

整剤、ビタミン類、蛋白質、アミノ酸類、生薬類、防腐剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤等を、目的に応じて含有することができる。

本発明の毛髪化粧料は、エアゾール式スプレー、ポンプ式スプレー、エアゾール式フォーム、ポンプ式フォーム、ヘアワックス、セットローション等として、適用することができる。

[0053] 本発明の毛髪化粧料は、更に（C）噴射剤を用いて、エアゾール式毛髪化粧料とすることができる。

成分（C）以外の成分（以下原液とする）と成分（C）との質量割合は、（原液）／（C）＝50／50～30／70、更に45／55～35／65であるのが、作業性良く、かつ整髪性と再整髪性を得る上で好ましい。

[0054] エアゾール式毛髪化粧料は、原液と噴射剤とを耐圧容器に充填することにより製造される。

[0055] 原液は、30℃における粘度が15mPa・s以下、更に10mPa・s以下であるのが、原液を微細な液滴として噴射するために好ましい。なお、ここでの粘度とは、ブルックフィールド型粘度計（ローター BLアダプター，回転数30rpm，60秒間，30℃）により測定した値をいう。

[0056] また、噴射剤としては、液化天然ガス（LPG）、ジメチルエーテル（DME）、炭酸ガス、窒素ガス、これらの混合物等が挙げられる。また、HFC-152a等の代替フロンを使用することもできる。噴射剤の量は、良好な噴射特性と良好な粘着特性を得るために、原液と噴射剤の質量比で、原液／噴射剤＝5／95～80／20、更に40／60～70／30の範囲が好ましい。また、耐圧容器内の圧力が良好な噴射特性と良好な粘着特性を得るためには25℃の温度で0.12～0.45MPaになるように調整するのが好ましい。

[0057] 耐圧容器に使用するバルブは、ステム孔径φ0.33～0.46mm、ハウジング下孔径φ0.33～0.65mm×ベーパータップ孔径φ0～0.64mmが好ましい。水を含む処方系では、ステム孔径φ0.33～0.42mm、ハウジング下孔径φ0.33～0.42mm、かつベーパータップ無しがより好ましく、非水系では、ステム孔径φ0.40～0.46mm、ハウジング下孔

径φ0.42~0.65mm×ベーパータツ孔径φ0.33~0.46mmがより好ましい。

- [0058] 一方、本発明の整髪方法で用いられるエアゾール式毛髪化粧料において、成分(A')の整髪性ポリマーとしては、特開平2-180911号公報に記載のアルキルアクリルアミド／アクリレート／アルキルアミノアルキルアクリルアミド／ポリエチレングリコールメタクリレート共重合体、特開平8-291206号公報に記載のアルキルアクリルアミド／アルキルアミノアルキルアクリルアミド／ポリエチレングリコールメタクリレート共重合体、ユカフォーマーR205（三菱化学社）、RAMレジジン（大阪有機化学社）等の（メタクリロイルオキシエチルカルボキシベタイン／メタクリル酸アルキル）コポリマー、ダイヤフォーマーZ-712（三菱化学社）等の（アクリレーツ／アクリル酸ラウリル／アクリル酸ステアリル／メタクリル酸エチルアミンオキシド）コポリマー、ダイヤフィックスG-601（三菱化学社）等の（ビニルアミン／ビニルアルコール）コポリマー、プラスサイズL-9540B（互応化学社）等の（アクリル酸アルキル／ジアセトンアクリルアミド）コポリマーのアミノメチルプロパノール中和物、ウルトラホールド8、同Strong（以上、BASF社）等のアクリル酸／アクリル酸アミド／アルキル酸エチル共重合体、ルビフレックスSilk（BASF社）等のアクリル酸アルキル・メタクリル酸・シリコーン共重合体、ルビセットP.U.R.（BASF社）等のポリウレタン、ルビスコールプラス（BASF社）等のポリビニルカプロラクタム、ルビマー100P、同30E（以上、BASF社）等のアクリル酸アルキル共重合体、アンフォーマーSH-701、同28-4910、同LV-71、同LV-47（以上、ナショナル・スターチ&ケミカル社）等の（オクチルアクリルアミド／アクリル酸ヒドロキシプロピル／メタクリル酸ブチルアミノエチル）コポリマー、アンフォーマーV-42（ナショナル・スターチ&ケミカル社）等の（アクリル酸アルキル／オクチルアクリルアミド）コポリマー、レジジン28-2930（ナショナル・スターチ&ケミカル社）等の（酢酸ビニル／クロトン酸／ネオデカン酸ビニル）コポリマー、ダイナムX（ナショナル・スターチ&ケミカル社）等のポリウレタン-14・AMP-アクリレーツコポリマー、ガフカット



440 (ISP社) 等の (ビニルピロリドン/ジメチルアミノエチルメタクリレート) コポリマーの硫酸ジエチル4級化物 (ポリクオタニウム-11)、ガフカッタ HS-100 (ISP社) 等のビニルピロリドン/ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド) のメチル4級化物 (ポリクオタニウム-28)、ガントレッツES-225 (ISP社) 等の (ビニルメチルエーテル/マレイン酸エチル) コポリマー、アクアフレックスSF-40 (ISP社) 等の (PVP/ビニルカプロラクタム/アクリル酸DMAPA) コポリマー、アクアフレックスFX-64 (ISP社) 等の (イソブチレン/エチルマレイミド/ヒドロキシエチルマレイミド) コポリマー、スタイリーゼW-20 (ISP社) 等の (ビニルピロリドン/ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド/メタクリロイルアミノプロピルラウリルジメチルアンモニウムクロリド) コポリマー (ポリクオタニウム-55)、スタイリーゼCC-10 (ISP社) 等の (ビニルピロリドン/アクリル酸DMAPA) コポリマー、PVP/VA735 (ISP社) やルビスコールVA64P (BASF社) 等の (ビニルピロリドン/酢酸ビニル) コポリマーなどが挙げられる。

[0059] 上記整髪性ポリマーの中でも、アルキルアクリルアミド/アクリレート/アルキルアミノアルキルアクリルアミド/ポリエチレングリコールメタクリレート共重合体、アルキルアクリルアミド/アルキルアミノアルキルアクリルアミド/ポリエチレングリコールメタクリレート共重合体、(メタクリロイルオキシエチルカルボキシベタイン/メタクリル酸アルキル) コポリマー、(アクリル酸アルキル/ジアセトンアクリルアミド) コポリマーのアミノメチルプロパノール中和物、(オクチルアクリルアミド/アクリル酸ヒドロキシプロピル/メタクリル酸ブチルアミノエチル) コポリマー、アクリル酸/アクリル酸アミド/アルキル酸エチル共重合体、ポリビニルカプロラクタム、(アクリル酸アルキル/オクチルアクリルアミド) コポリマーが好ましく、更には、アルキルアクリルアミド/アクリレート/アルキルアミノアルキルアクリルアミド/ポリエチレングリコールメタクリレート共重合体、アルキルアクリルアミド/アルキルアミノアルキルアクリルアミド/ポリエチレングリコールメタクリレート共重合体が好ましい。

- [0060] これら整髪性ポリマーは、成分(A')として2種以上を併用することもでき、またその含有量は、毛髪を点接着してふわっとした軽い仕上がりにし、これを保持する観点より、エアゾール式毛髪化粧品における原液中の0.5～10質量%が好ましく、1～8質量%、更に1.5～7質量%であるのがより好ましい。
- [0061] 成分(B')の可塑剤としては、水酸基を分子内に有する溶剤、非イオン界面活性剤、エステル系油剤、N-ヒドロキシエチルカルボン酸アミド等を用いることができる。
- [0062] 水酸基を分子内に有する溶剤としては、具体的には、ベンジルアルコール、エトキシエチルアルコール、フェノキシエタノール等の一価アルコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、グリセリン、イソペンチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール(重合度9)、ポリエチレングリコール600等の多価アルコールが挙げられる。
- [0063] また、非イオン界面活性剤としては、具体的には、オレイン酸モノグリセライド、カプリル酸モノグリセライド等の脂肪酸モノグリセリド、パーム核油脂肪酸ジエタノールアミド等の脂肪酸ジエタノールアミド、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート等のソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート等のポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、イソステアリルグリセリルエーテル、イソデシルグリセリルエーテル等のアルキルグリセリルエーテル、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット等の脂肪酸ポリオキシエチレンソルビット、ポリオキシエチレン(9)トリデシルエーテル、ポリオキシエチレン(9)ラウリルエーテル等のポリオキシアルキレンアルキルエーテルなどが挙げられる。
- [0064] エステル系油剤としては、(カプリル/カプリン酸)トリグリセリド、オ

レイン酸トリグリセリド等の脂肪酸トリグリセリド、ネオペンチルグリコールジパルミテート、(ヒドロキシステアリン酸/ステアリン酸/ロジン酸)ジペンタエリスリチル等の二価アルコールの脂肪酸エステル、ミリスチン酸イソプロピル等の一価アルコールの脂肪酸エステル等が挙げられる。

N-ヒドロキシエチルカルボン酸アミドとしては、N-アセチルエタノールアミド等が挙げられる。

[0065] 成分(B')の可塑剤としては、両親媒性である整髪性ポリマーと相溶性が高く毛髪への適用後も分離せず、また揮発によって失われることもなく、整髪性ポリマーに対する良好な可塑化効果を持続する観点から、上記非イオン界面活性剤が好ましい。非イオン界面活性剤の中では、オレイン酸モノグリセライド、カプリル酸モノグリセライド等の脂肪酸モノグリセリド、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート等のソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート等のポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、イソステアリルグリセリルエーテル、イソデシルグリセリルエーテル等のアルキルグリセリルエーテル、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット等の脂肪酸ポリオキシエチレンソルビット、ポリオキシエチレン(9)トリデシルエーテル、ポリオキシエチレン(9)ラウリルエーテル等のポリオキシアルキレンアルキルエーテル、がさらに好ましい。これらの中では、オレイン酸モノグリセライド、カプリル酸モノグリセライド等の脂肪酸モノグリセリド、イソステアリルグリセリルエーテル、イソデシルグリセリルエーテル等のアルキルグリセリルエーテルが、可塑化した整髪性ポリマーの粘着力を最も高く保つ点から最も好ましい。

[0066] 成分(B')の可塑剤の含有量は、整髪性ポリマーの十分な可塑化と可塑化により生じる粘着力を十分に確保する点から、エアゾール式毛髪化粧料における原液中の1~25質量%、特に2~10質量%、更に4~8質量%である

のが好ましい。

- [0067] また成分(B')の可塑剤は2種以上を併用することもでき、その場合には、脂肪酸モノグリセリドとアルキルグリセリルエーテルの少なくとも一方あるいは両方が含まれていることが好ましい。この場合、脂肪酸モノグリセリドとアルキルグリセリルエーテルの両方を併せて可塑剤全量中の45質量%以上をなしていることが好ましく、55質量%以上がさらに好ましく、65質量%以上が特に好ましい。
- [0068] また、成分(A')と(B')の含有質量比は、ふわっと軽い仕上がりで再整髪を可能とする粘着状態を形成させる点から、質量比(A')/(B')が0.42~2.3、特に0.47~2.1、更に0.52~1.9の範囲になるよう調整することが好ましい。
- [0069] エアゾール式毛髪化粧料の原液には、更にエタノール及び/又は水が含有される。これらの含有量は、原液に含まれる整髪性ポリマーや可塑剤の溶解性や噴霧状態を良好にする観点から原液中の4~98.4重量%が好ましく、更には30~98重量%、特に50~95重量%が好ましい。
- [0070] また、エアゾール式毛髪化粧料の原液には、前記と同様、通常毛髪化粧料に使用される各種成分を、目的に応じて配合することができる。
- [0071] 原液は、前記と同様で、30℃における粘度が15mPa・s以下、特に10mPa・s以下であるのが好ましい。
- [0072] エアゾール式毛髪化粧料は、このような原液と噴射剤を耐圧容器に充填することにより製造される。
- 噴射剤としては、前記と同様のものを、同様の割合で用いるのが好ましい。
- また、耐圧容器に使用するバルブは、前記と同様のものが好ましい。
- [0073] エアゾール式毛髪化粧料は、ふわっとした軽いまとまりと、ヘアスタイルの持続性の観点から、以下の方法により測定される乾燥残分の粘着力が20gf/cm<sup>2</sup>以上、更に20gf/cm<sup>2</sup>~500gf/cm<sup>2</sup>であるのが好ましく、40gf/cm<sup>2</sup>~400gf/cm<sup>2</sup>、更には60gf/cm<sup>2</sup>~300gf/cm<sup>2</sup>、特に80gf/cm<sup>2</sup>~2

0.0 gf/cm<sup>2</sup>であるのがより好ましい。

[0074] (測定方法)

エアゾール式毛髪化粧料を丸型フラスコにとり、ロータリーエバポレータで1.5 mmHg～2.0 mmHgの範囲に減圧しながら60℃で恒量化することで、揮発性成分を除去して乾燥残分を得、該乾燥残分の10質量%エタノール溶液を調製する。25℃65%の環境において、この溶液をPET製シート上にバーコーターを用いて均一に広げて塗布し、40℃で60分間乾燥させ、測定試料とする。次いで、25℃、65%RHで30分間保持した後、タッキングテスターにより、ポリプロピレン製プローブ側基盤(8mm径)、プローブ進入速度120mm/sec、加圧力200gf、加圧時間3秒、プローブ引き上げ速度600mm/secの条件下で、乾燥残分の粘着力を測定する。

ここで本発明において、PET製シートはミネロン化成工業社製のMINERON A-PET コード506を用いるものとする。また本発明において、バーコーターは第一理化社製 No. 120を用いるものとし、2cm/secの速度で塗布するものとする。また本発明において、測定値については、同一乾燥残分に対して測定試料を4枚作成し、各5点ずつ場所を変えて測定し、合計20点の測定を行い、平均値をもって測定値とする。

[0075] エアゾール式毛髪化粧料を丸型フラスコにとるには、エアゾール式毛髪化粧料の噴射液を噴射回収すればよく、噴射時間や量に制限は無い。

ここで、ロータリーエバポレータで除去される揮発性成分は、溶剤、噴射剤等であり、乾燥残分には、(A')整髪性ポリマー、(B')可塑剤、アルカリ、酸、香料、塩等が含まれる。

[0076] 調製した乾燥残分の10質量%エタノール溶液は、第一理化社製のバーコーターNo. 120を用いて2cm/secの速度で均一に広げて塗布し、その後40℃60分乾燥させる。このようにすることにより、乾燥残分として、シート上に約30mg/cm<sup>2</sup>となるように塗布することができる。タッキングテスターとしては、レスカ社製、TAC II UC-2006等を用いることができる。

[0077] エアゾール式毛髪化粧料は、毛髪同士を点接着させ、ふわっとした軽い仕

上がりを実現する観点から、容器から噴射された内溶液（原液）が、測定距離（噴射口からの距離）20 cmにおける平均粒径（噴射粒径；体積累積分布50%）で15～60  $\mu\text{m}$ 、更に20～45  $\mu\text{m}$ の微細な液滴となることが好ましい。ここで噴射された液滴の平均粒径とは、Sympatec GmbH, system-Partikel-technik社のレーザー回折式粒子径分布測定装置HELLOS SYSTEMを使用し、測定レンジR4（焦点距離200 mm, 粒度測定範囲0.5 / 1.8～350  $\mu\text{m}$ ）で、レーザー光へ直接スプレーして測定（測定距離15 cm）したときの体積累積分布50%の値のことをいう。

[0078] また、エアゾール式毛髪化粧料の噴射量は、十分な整髪性とべたつきを防止する観点から、2～7 g、更に2.5～4.5 gであることが好ましい。

ここで噴射量とは、スプレーの噴射ボタンを10秒間押し続けて噴射剤を排出した後の、スプレー全体の質量減少の値をいう。

[0079] 本発明においては、このようなエアゾール式毛髪化粧料を用いて整髪する。ここで整髪とは、髪を整えることをいい、更にはふわっと軽いまとまりのあるヘアスタイルに固定することをいう。一般に、髪をセットするともいう。

エアゾール式毛髪化粧料は、髪を持ち上げ、持ち上げた髪の内側にスプレーする。ここで、持ち上げた髪の内側とは、持ち上げた髪の頭皮側にあつた部分をいう。髪は、第1関節より先の指先でつまんで持ち上げるのが好ましく、少量ずつつまんで持ち上げるのが好ましい。より具体的には、効率よく整髪でき、毛束の内側にできるだけ均一かつ十分にスプレーするために、1回あたりのつまんだ毛束の太さが直径5～20 mmの量を持ち上げるのが好ましい。

[0080] また、エアゾール式毛髪化粧料は、乾いた髪、すなわち、髪の飽和水分量以下の毛髪にスプレーするのが、ヘアスタイルを長時間保持し、ふわっとした軽い仕上がりが得られるので好ましい。

また、ふわっとした軽いまとまりを得る観点から、頭皮から2 cm以上、更に5 cm以上髪の毛先側に離れた部分にスプレーするのが好ましい。

[0081] スプレーする量は、具体的には、髪への塗布液の乾燥残分が3～20mg/cm<sup>2</sup>であるのが好ましく、5～15mg/cm<sup>2</sup>、更に7～12mg/cm<sup>2</sup>であるのが、べたつきがなく、ふわっとしたまとまりのスタイルが作りやすいので、より好ましい。また、噴射距離は、髪から10～30cm、更に15～20cm離してスプレーするのが、べたつきがなく、ふわっとしたスタイルが作りやすいので好ましい。ここで髪に対してスプレーする乾燥残分の量は、ガラス板に対して噴射して40℃で60分間乾燥させたときの質量増加分と噴射量との関係を事前に求めておき、噴射量から換算するものとする。そして噴射された乾燥残分は全て髪へ塗布されたものとする。

[0082] 噴射の動作に関しては、塗布液の乾燥残分を分散させることが好ましい。この際、スプレーを動かさずに噴射する場合は、スプレーボタンを断続的に、1回当たりボタンを押す時間が0.2～2sec、好ましくは0.5～1sec押し続けることを繰り返す。また、スプレーを動かして噴射する場合は、スプレーの移動速度を20～100cm/sec、好ましくは30～70cm/sec、より好ましくは40～60cm/secの範囲の速度でスプレー容器を動かしながらボタンを押す。

[0083] 本発明に用いるエアゾール式毛髪化粧料は再整髪性に優れるので、スプレー後であればいつでも指で髪をつまみながら整え、スタイルを完成させることができる。

## 実施例

[0084] 実施例1～3

表1に示す組成の毛髪化粧料（ポンプスプレー）を、常法により製造した。得られた毛髪化粧料について、整髪性、再整髪性、べたつきのなさ及びごわつきのなさを評価した。結果を表1に併せて示す。

[0085] （評価方法）

（1）整髪性：

専門パネラー10人により、各ヘアスプレーを用いて整髪し、整髪性について、以下の基準に従って官能評価を行った。結果を、評価点の平均値で示

した。

[0086] (評価基準)

5 : 非常に良い。

4 : 良い。

3 : やや良い。

2 : やや悪い。

1 : 悪い。

[0087] (2) 再整髪性 :

専門パネラー10人により、各ヘアスプレーを用いて整髪し、スプレー施術後、25℃65%の環境で9時間経過後の再整髪性について、以下の基準に従って官能評価を行った。結果を、評価点の平均値で示した。

[0088] (評価基準)

5 : 非常に良い。

4 : 良い。

3 : やや良い。

2 : やや悪い。

1 : 悪い。

[0089] (3) べたつきのなさ及びごわつきのなさ :

専門パネラー10人により、各ヘアスプレーを用いて整髪し、べたつきのなさ、ごわつきのなさについて、以下の基準に従って官能評価を行った。結果を、評価点の平均値で示した。

[0090] (評価基準)

5 : 非常に良い。

4 : 良い。

3 : やや良い。

2 : やや悪い。

1 : 悪い。

[0091]



[表1]

成分 (質量%)		実施例		
		1	2	3
A	(アクリルアミド/アクリル酸DMAPA/メタクリル酸メトキシPEG) コポリマー*1	4.8	3.2	3.7
	(アクリルアミド/アクリル酸アルキル/アクリル酸DMAPA/メタクリル酸メトキシPEG) コポリマー*2	1.2	0.8	0.9
B	イソステアリルグリセリルエーテル	4.0	6.0	5.4
	乳酸 (90質量%水溶液)	0.2	0.07	0.09
	エタノール	バランス	バランス	バランス
	合計	100	100	100
	(A) / (B)	60 / 40	40 / 60	46 / 54
	整髪性	5	4	4
	再整髪性	4	4	4
	べたつきのなさ	4	3	3
	ごわつきのなさ	3	4	5

\* 1 : 特開平8-291206号公報に記載の方法に従って合成した。N-tert-ブチルアクリルアミド/ジメチルアクリルアミド/ジメチルアミノプロピルアクリルアミド/メトキシポリエチレングリコール (PEG400) メタクリレート共重合体<52/25/2/21> (質量比率)

\* 2 : 特開平2-180911号公報に記載の方法に従って合成した。N-tert-ブチルアクリルアミド/エチルアクリレート/N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド/ポリエチレングリコールメタクリレート共重合体<55/20/15/10> (質量比率)

#### [0092] 実施例4～12及び比較例1～5

常法に従って表2に示すヘアスプレー原液を調製し、噴射剤としてのLPG (0.15MPa, 20°C) と共に、表2に示す原液/噴射剤 (質量比) で、下記バルブ及びボタンを備えたエアゾール容器に充填して、エアゾール式毛髪化粧料を製造した。容器内の圧力は25°Cで0.23Mpaであった。

バルブ : ステム孔径φ0.41mm, ハウジング下孔径φ0.64mm×ベーパータ  
ップ孔径φ0.41mm

ボタン : 口径φ0.46mm (MB, コンケープ)

(日本プリシジョンバルブ社)

[0093] 得られた毛髪化粧料について、実施例1～3と同様にして、整髪性、再整髪性、べたつきのなさ及びごわつきのなさを評価した。結果を表2に併せて示す。

[0094]

[表2]

成分 (質量%)	実施例										比較例				
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	
A	3.7	3.7	3.7	3.7	4.6										
(アクリルアミド/アクリル酸)MIPA/ メタクリル酸メトキシPEC) コポリマー*1	0.9	0.9	0.9	0.9		4.6	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9			0.9	
(アクリルアミド/アクリル酸)アルキル/アクリル酸)MIPA /メタクリル酸メトキシPEC) コポリマー*2															
ポリビニルプロラクタム*3													4.6		
B	5.4	5.4	5.4	0.8	0.8	0.8									
インステアリルグリセリルエーテル										0.8	0.8	5.4	5.4	0.6	
オレイン酸モノ、ジ、トリグリセリド*4							5.4			1.3	1.3			0.9	
オレイン酸モノグリセリド*5				3.3	3.3	3.3		5.4	2.0	2.0				1.5	
カプリル酸・カプリン酸トリグリセリド*6				1.3	1.3	1.3			1.3	1.3				0.9	
ジプロピレングリコール										1.5				1.5	
乳酸 (90重量%水溶液)	0.09	0.09	0.09	0.09	0.06	0.47	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09			0.09	
エタノール															
合計 (原液)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
(A) / (B) (質量比)	46/54	46/54	46/54	46/54	46/54	46/54	46/54	46/54	46/54	46/54	100/0	0/100	46/54	46/54	
(C) 噴射剤	LPG	LPG	LPG	LPG	LPG	LPG	LPG	LPG	LPG	LPG	LPG	LPG	LPG	LPG	
(原液) / (C) (質量比)	47/53	33/67	40/60	40/60	40/60	40/60	40/60	40/60	40/60	40/60	40/60	40/60	40/60	54/46	
整髪性	4	3	4	5	5	5	4	4	5	2	5	2	2	2	
再整髪性	4	3	3	5	5	5	4	4	5	1	1	2	2	1	
べたつきのなさ	4	4	5	5	5	4	5	5	5	5	5	3	5	5	
ごわつきのなさ	5	5	5	5	4	5	5	5	5	4	1	5	5	4	

\* 1 : 特開平8-291206号公報に記載の方法に従って合成した。N-tert-ブチルアクリルアミド/ジメチルアクリルアミド/ジメチルアクリルアミド/アクリルアミド/  
メトキシポリエチレングリコール (PEG400) メタクリレート共重合体<52/25/2/21> (質量比率)

\* 2 : 特開平2-180911号公報に記載の方法に従って合成した。N-tert-ブチルアクリルアミド/エチルアクリレート/N, N-ジメチルアクリルアミド/アクリルアミド/  
ポリエチレングリコールメタクリレート共重合体<55/20/15/10> (質量比率)

\* 3 : ルビスコールVA64P (BASF社)

\* 4 : レオドールMO60 (花王社)

\* 5 : エキセルO-95R (花王社)

\* 6 : ココナーDMT (花王社)

[0095] 以下の実施例において、原液粘度は東機産業社製のB型粘度計（ローターBLアダプター、回転数30rpm、60秒間、30℃）により測定した。噴射された液滴の平均粒径は、Sympatec GmbH, system-Partikel-technik社のレーザー回折式粒子径分布測定装置HELLOS SYSTEMを使用し、測定レンジR4（焦点距離200mm、粒度測定範囲0.5/1.8~350 $\mu$ m）で、レーザー光へ直接スプレーして測定（測定距離15cm）したときの体積累積分布50%の値である。

[0096] 実施例13~17及び比較例6~9

常法に従って表3に示すヘアスプレー原液を調製し、噴射剤としてのLPG（0.15MPa、20℃）と共に、表1に示す原液/噴射剤（質量比）で、下記バルブ及びボタンを備えたエアゾール容器に充填した。容器内の圧力は25℃で0.23Mpaであった。

バルブ：ステム孔径 $\phi$ 0.41mm、ハウジング下孔径 $\phi$ 0.64mm×ベーパータ  
ップ孔径 $\phi$ 0.41mm

ボタン：口径 $\phi$ 0.46mm（MB,コンケープ）

（日本プリシジョンバルブ社）

[0097] なお、乾燥残分の粘着力は、以下のようにして測定した。

（測定方法）

エアゾール式毛髪化粧料を丸型フラスコにとり、ロータリーエバポレータで15mmHg~20mmHgの範囲に減圧しながら60℃で恒量化することで、揮発性成分を除去して乾燥残分を得、該乾燥残分の10質量%エタノール溶液を調製する。25℃65%の環境において、この溶液をPET製シート（ミネロン化成工業社製のMINERON A-PET コード506）上にバーコーター（第一理化社製 No.120）を用いて2cm/secの速度で均一に広げて塗布し、40℃で60分間乾燥させ、次いで、25℃、65%RHで30分間保持した後、タッキングテスター（レスカ社製、TAG II UC-2006）により、ポリプロピレン製プローブ側基盤（8mm径）、プローブ進入速度120mm/sec、加圧力200gf、加圧時間3秒、プローブ引き上げ速度600mm/secの条件下で、乾燥残分の粘着力を測定した。ここで、同一乾燥残分に対し

て測定試料を4枚作成し、各5点ずつ場所を変えて測定し、合計20点の測定を行い、平均値をもって測定値とした。

[0098] 得られたエアゾール式毛髪化粧料を用い、以下の方法(1)～(5)のいずれかにより、整髪した。

(1) 乾いた髪に、指先で毛束の太さが直径10mmになる量の髪を持ち上げ、持ち上げた髪の頭皮側にあった部分で、頭皮から2cm以上離れた部位に髪への塗布後の乾燥残分が10mg/cm<sup>2</sup>になるように噴霧した。ここで、乾いた髪とは、スプレー噴霧する対象毛髪の飽和水分量未満である毛髪のことである。毛髪飽和水分量は、25℃、相対湿度98%RH以上の環境に入れて、毛髪重量が吸湿して質量変化が飽和する状態により定義する。

[0099] (2) 濡れた髪に、指先で毛束の太さが直径10mmになる量の髪を持ち上げ、持ち上げた髪の頭皮側にあった部分で、頭皮から2cm以上離れた部位に髪への塗布後の乾燥残分が10mg/cm<sup>2</sup>になるように噴霧した。ここで、濡れた髪とは、スプレー噴霧する対象毛髪の飽和水分量以上である毛髪のことである。

[0100] (3) 乾いた髪に、指先で毛束の太さが直径30mmになる量の髪を持ち上げ、持ち上げた髪の頭皮側にあった部分で、頭皮から2cm以上離れた部位に髪への塗布後の乾燥残分が10mg/cm<sup>2</sup>になるように噴霧した。

[0101] (4) 乾いた髪に、指先で毛束の太さが直径10mmになる量の髪を持ち上げ、持ち上げた髪の頭皮側にあった部分で、頭皮から2cm未満の根元部位に髪への塗布後の乾燥残分が10mg/cm<sup>2</sup>になるように噴霧した。

[0102] (5) 乾いた髪に、髪を持ち上げず、髪表面に、髪への塗布後の乾燥残分が10mg/cm<sup>2</sup>になるように噴霧した。

[0103] 整髪された髪について、実施例1～3と同様にして、整髪性、再整髪性、べたつきのなさ及びごわつきのなさを評価し、更に、ふわっと感を評価した。結果を表3に併せて示す。

[0104] (評価方法)

ふわっと感：

専門パネラー10人により、各ヘアスプレーを用いて整髪し、元の髪型からいかに大きくふくらんだ状態で保持できるか、以下の基準に従って官能評価を行った。結果を、評価点の平均値で示した。

[0105] (評価基準)

5 : 非常に良い。

4 : 良い。

3 : やや良い。

2 : やや悪い。

1 : 悪い。

[0106]

[表3]

成分 (質量%)	実施例							比較例		
	13	14	15	16	17	6	7	8 <sup>*16</sup>	9	
A										
整髪性ポリマー1 <sup>*11</sup>	3.8					3.8	10			
整髪性ポリマー2 <sup>*12</sup>		3.8	3.8	3.8	3.8				3.8	
整髪性ポリマー3 <sup>*13</sup>		0.95	0.95	0.95	0.95				0.95	
整髪性ポリマー4 <sup>*14</sup>								1.0		
乳酸 (90質量%)		0.135	0.135	0.135	0.135		0.13		0.135	
AMP-100 <sup>*15</sup>										
アセチルモノエタノールアミン								2.0		
B										
イソステアリルグリセリルエーテル	5.7	0.79	0.79	0.79	0.79	0.95		1.0	0.79	
オレイン酸モノグリセライド		2.85	2.85	2.85	2.85				2.85	
カプリン酸トリグリセライド		1.11	1.11	1.11	1.11				1.11	
ジプロピレングリコール						4.8				
エタノール		バラス	バラス	バラス	バラス	バラス	バラス	バラス	バラス	
合計 (原液)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
乾燥残分の粘着力 (gf/cm <sup>2</sup> )	25.88	113.4	113.4	113.4	113.4	5.3	1.4	18.5	113.4	
原液/噴射剤 (質量比)	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	
整髪方法	(1)	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(1)	(1)	(5)	
原液の粘度 (mPa·s)	7.5	9.6	9.6	9.6	9.6	6.4	7.2	6.1	9.6	
噴射粒径 (μm)	24	26	26	26	26	29	28	25	26	
噴射減量	4.2	3.7	3.7	3.7	3.7	3.6	3.8	3.7	3.7	
整髪性	3	5	4	3	3	2	5	2	2	
再整髪性	3	5	4	3	3	2	1	2	2	
べたつきのなさ	4	4	3	2	4	5	4	4	1	
ごわつきのなさ	4	4	4	4	4	5	1	4	4	
ふわっと感	4	5	3	2	2	2	2	1	1	

[0107]

[表4]

- \* 1 1 : (ビニルピロリドン/酢酸ビニル) コポリマー (レビスコールWA64P、B A S F社)
- \* 1 2 : 特開平8-291206号公報に記載の方法に従って合成した。  
 テブチルアクリルアミド/ジメチルアクリルアミド/プロピルアクリルアミド/メトキシポリエチレングリコール (PEG400) メタクリレート共重合体  
 <52/25/2/21> (質量比率)
- \* 1 3 : 特開平2-180911号公報に記載の方法に従って合成した。  
 アルキルアクリルアミド/アクリレート/アルキルアミノアルキルアクリルアミド/ポリエチレングリコールメタクリレート共重合体  
 <55/20/15/10> (質量比率)
- \* 1 4 : アクリル酸/エチルアクリレート/N-テブチルアクリルアミド (ウルトラホールド8、B A S F社)
- \* 1 5 : アミノメチルプロパノール (ダウケミカル社)
- \* 1 6 : 特開平11-116443号公報の実施例2の処方、噴射剤とともにエアゾール容器に充填した。

## [0108] 実施例 18～42

常法に従って表5～表7に示すヘアスプレー原液を調製し、噴射剤としてのLPG (0.15MPa, 20°C) と共に、原液/噴射剤 (質量比) を60/40で、下記バルブ及びボタンを備えたエアゾール容器に充填する。容器内の圧力は25°Cで0.23Mpaである。

バルブ：ステム孔径φ0.41mm, ハウジング下孔径φ0.64mm×ベーパータ  
ップ孔径φ0.41mm

ボタン：口径φ0.46mm (MB, コンケープ)

(日本プリシジョンバルブ社)

## [0109] 得られたエアゾール式毛髪化粧料を用い、実施例13～17で示した(1)の方法に従って整髪する。

いずれのエアゾール式毛髪化粧料も、本発明に規定する方法により測定される粘着力は20gf/cm<sup>2</sup>以上となる。これらを用いて整髪すれば、ふわっと軽いまとまりが得られるとともに、仕上がったヘアスタイルを長時間保持し、ヘアスタイルが崩れる場合でも再整髪が可能である。

## [0110]





[0111] [表6]

- \* 1 1 : (ビニルピロリドン/酢酸ビニル) コポリマー (レビスコールWA64P、BASF社)
- \* 1 2 : 特開平8-291206号公報に記載の方法に従って合成した。  
 トブチルアクリルアミド/ジメチルアクリルアミド/プロピルアクリルアミド/メトキシポリエチレングリコール (PEG400) メタクリレート共重合体  
 <52/25/2/21> (質量比率)
- \* 1 3 : 特開平2-180911号公報に記載の方法に従って合成した。  
 アルキルアクリルアミド/アクリレート/アルキルアミノアルキルアクリルアミド/ポリエチレングリコールメタクリレート共重合体  
 <55/20/15/10> (質量比率)
- \* 1 7 : (オクチルアクリルアミド/アクリル酸ヒドロキシプロピル/メタクリル酸ブチルアミノエチル) コポリマー  
 (アンフォマー28-4910、ナシヨナル・スターチ&ケミカル社)
- \* 1 8 : アクリル酸/アクリル酸エステルコポリマー 40%エタノール溶液 (プラスサイズL9540B、互応化学社) 固体換算して表示した
- \* 1 9 : アクリル酸/アクリル酸エステルコポリマー 40%エタノール溶液 (プラスサイズL9909B、互応化学社) 固体換算して表示した
- \* 2 0 : (メタクリロイルオキシエチルカルボキシベタイン/メタクリル酸アルキル) コポリマー 30%エタノール溶液  
 (ユカフオーマーM75、三菱化学社) 固体換算して表示した
- \* 2 1 : ペネトールGE-1S (花王社)
- \* 2 2 : ソフトノール90 (三洋化成社)
- \* 2 3 : レオドールMO-60 (花王社)
- \* 2 4 : エマルゲン104P (花王社)
- \* 2 5 : エマルゲン409P (花王社)
- \* 2 6 : レオドールスーパーSP-L10 (花王社)
- \* 2 7 : レオドールスーパーTW-L120 (花王社)
- \* 2 8 : レオドールTW-S120V (花王社)
- \* 2 9 : PEG-400 (日本触媒社)



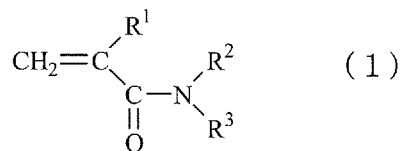
## 請求の範囲

- [1] 次の成分 (A) 並びに (B) を含有し、水酸基を分子内に 2 個以上有し、分子量 62 ~ 1000 であり、30°C で液状の化合物の含有量が 1 質量% 未満である毛髪化粧品。

(A) (A1) 及び (A2) から選ばれる 1 種以上の共重合体、

(A1) (a) 一般式 (1)

[化1]

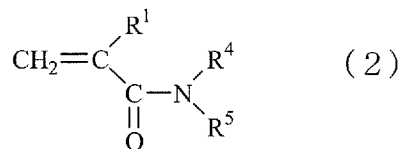


(式中、R<sup>1</sup> は水素原子又はメチル基を、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は同一又は異なって水素原子又は炭素数 4 ~ 12 のアルキル基を示すが、R<sup>2</sup> と R<sup>3</sup> が共に水素原子となることはない)

で表わされる (メタ) アクリルアミド系モノマー 30 ~ 80 質量%、

(b) 一般式 (2)

[化2]

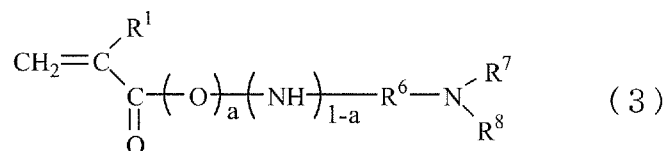


(式中、R<sup>1</sup> は前記と同じものを示し、R<sup>4</sup> 及び R<sup>5</sup> は同一又は異なって水素原子又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示す)

で表わされる (メタ) アクリルアミド系モノマー 2 ~ 50 質量%、

(c) 一般式 (3)

[化3]



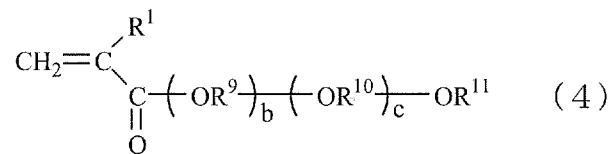
(式中、R<sup>1</sup> は前記と同じものを示し、R<sup>6</sup> は炭素数 2 又は 3 のアルキレン基

を、 $R^7$  及び  $R^8$  は同一又は異なってメチル基又はエチル基を示す。 $a$  は 0 又は 1 の数を示す)

で表わされる (メタ) アクリル酸エステル系モノマー又は (メタ) アクリルアミド系モノマー 0~30 質量%、及び

(d) 一般式 (4)

[化4]

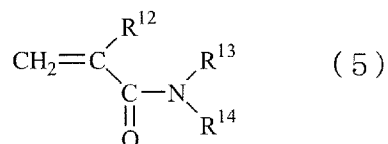


(式中、 $R^1$  は前記と同じものを示し、 $R^9$  及び  $R^{10}$  は同一又は異なって炭素数 2~4 のアルキレン基を、 $R^{11}$  は水素原子、炭素数 1~10 のアルキル基又はフェニル基を示す。 $b$  及び  $c$  はそれぞれ 0~50 の数を示すが、 $b$  及び  $c$  が同時に 0 となることはない)

で表わされる (メタ) アクリル酸エステル系モノマー 0~40 質量% の共重合体、

(A2) (a) 一般式 (5)

[化5]

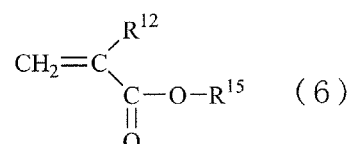


(式中、 $R^{12}$  は水素原子又はメチル基を、 $R^{13}$  及び  $R^{14}$  は同一又は異なって水素原子又は炭素数 4~12 のアルキル基を示すか、 $R^{13}$  と  $R^{14}$  が一緒になって隣接する窒素原子と共に環を形成する)

で表わされる (メタ) アクリルアミド系モノマー 30~80 質量%、

(b) 一般式 (6)

[化6]

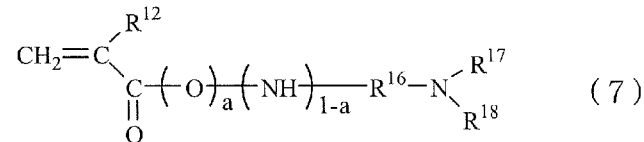


(式中、 $R^{12}$  は前記と同じものを示し、 $R^{15}$ は炭素数 1～4 のアルキル基を示す)

で表される (メタ) アクリル酸エステル系モノマー 5～45 質量%、

(c) 一般式 (7)

[化7]

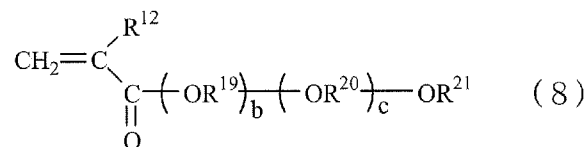


(式中、 $R^{12}$  は前記と同じものを示し、 $R^{16}$  は炭素数 2 又は 3 のアルキレン基を、 $R^{17}$  及び  $R^{18}$  は同一又は異なってメチル基又はエチル基を示す。 $a$  は 0 又は 1 の数を示す)

で表わされる (メタ) アクリル酸エステル系モノマー又は (メタ) アクリルアミド系モノマー 2～30 質量%、及び

(d) 一般式 (8)

[化8]



(式中、 $R^{12}$  は前記と同じものを示し、 $R^{19}$  及び  $R^{20}$  は同一又は異なって炭素数 2～4 のアルキレン基を、 $R^{21}$  は水素原子又はメチル基を示す。 $b$  及び  $c$  はそれぞれ 0～50 の数を示すが、 $b$  及び  $c$  が同時に 0 となることはない)

で表わされる (メタ) アクリル酸エステル系モノマー 0～30 質量% の共重合体、

(B) 長鎖アルキルグリセリルエーテル、脂肪酸モノグリセリド、脂肪酸ジグリセリド及び脂肪酸トリグリセリドから選ばれる 1 種以上

[2] 成分 (A) 及び (B) の質量割合が、 $(A) / (B) = 65 / 35 \sim 35 / 65$  である請求項 1 記載の毛髪化粧料。

[3] 更に、(C) 噴射剤を含有するエアゾール式毛髪化粧料である請求項 1 記

載の毛髪化粧品。

- [4] 成分（C）以外の成分（以下原液とする）と成分（C）との質量割合が、  
（原液）／（C）＝50／50～30／70である請求項3記載の毛髪化粧品。
- [5] （A'）整髪性ポリマー及び（B'）可塑剤を含有し、下記測定方法により測定される粘着力が20gf/cm<sup>2</sup>以上であるエアゾール式毛髪化粧料を、髪を持ち上げ、持ち上げた髪の内側にスプレーする整髪方法。  
（測定方法）  
エアゾール式毛髪化粧料を丸型フラスコにとり、ロータリーエバポレータで15mmHg～20mmHgの範囲に減圧しながら60℃で恒量化することで、揮発性成分を除去して乾燥残分を得、該乾燥残分の10質量%エタノール溶液を調製する。25℃65%の環境において、この溶液をPET製シート上にバーコーターを用いて均一に広げて塗布し、40℃で60分間乾燥させ、測定試料とする。次いで、25℃、65%RHで30分間保持した後、タッキングテスターにより、ポリプロピレン製プローブ側基盤（8mm径）、プローブ進入速度120mm/sec、加圧力200gf、加圧時間3秒、プローブ引き上げ速度600mm/secの条件下で、乾燥残分の粘着力を測定する。
- [6] 乾いた髪にエアゾール式毛髪化粧料をスプレーする請求項5記載の整髪方法。
- [7] 髪を、指先でつまんで持ち上げる請求項5又は6記載の整髪方法。
- [8] 頭皮から2cm以上離れた髪の部分にスプレーする請求項5～7のいずれか1項記載の整髪方法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2008/001372

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
A61K8/81(2006.01) i, A61K8/33(2006.01) i, A61K8/37(2006.01) i, A61Q5/06  
(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
A61K8/81, A61K8/33, A61K8/37, A61Q5/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-116443 A (Kao Corp.), 27 April, 1999 (27.04.99), Claims; Par. No. [0007]; examples 1 to 4, 7 (Family: none)	1-4, 5-8
Y	JP 3-261712 A (Kao Corp.), 21 November, 1991 (21.11.91), Claims; page 2, lower left column, line 6 to page 3, lower left column, line 3 (Family: none)	1-8
Y	JP 2-180911 A (Kao Corp.), 13 July, 1990 (13.07.90), Claims; page 6, lower left column, 2nd line from the bottom to upper right column, line 6 & DE 68923253 C & US 5278269 A & EP 372546 A1	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 26 August, 2008 (26.08.08)	Date of mailing of the international search report 02 September, 2008 (02.09.08)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/001372

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-291206 A (Kao Corp.), 05 November, 1996 (05.11.96), Claims; Par. Nos. [0002] to [0005], [0043] & US 5663261 A & EP 728778 A1 & DE 69600273 C	1-4
Y	JP 2005-68134 A (Kao Corp.), 17 March, 2005 (17.03.05), Claims; Par. No. [0008] & US 2005-0063916 A1 & EP 1504744 A1 & CN 1602835 A	1-4
A	JP 57-120510 A (Kao Corp.), 27 July, 1982 (27.07.82), Claims; page 1, right column, lines 8 to 12 & US 4487760 A & GB 2091102 A & DE 3200932 A & FR 2498076 A1	1-8
Y	JP 2003-12477 A (Mandom Corp.), 15 January, 2003 (15.01.03), Claims; Par. No. [0016]; examples 1 to 7 (Family: none)	1-2
Y	JP 9-124449 A (Kao Corp.), 13 May, 1997 (13.05.97), Claims; Par. No. [0025] (Family: none)	1-2
Y	JP 2007-31385 A (Mandom Corp.), 08 February, 2007 (08.02.07), Claims (particularly, Claim 4); Par. Nos. [0009], [0021] to [0022] (Family: none)	1-8
Y	JP 2005-314365 A (Kose Corp.), 10 November, 2005 (10.11.05), Claims; Par. No. [0014]; articles 2, 3 of the invention shown on the table 1; example 3 (Family: none)	5-8
Y	JP 2001-342118 A (Shiseido Co., Ltd.), 11 December, 2001 (11.12.01), Claims; example 8 (Family: none)	5-8
Y	JP 1-216914 A (Kao Corp.), 30 August, 1989 (30.08.89), Claims; page 2, lower left column, lines 5 to 11; page 4, lower right column, lines 2 to 7; example 3 (Family: none)	5-8

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/001372

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 50-101540 A (Kao Soap Co., Ltd.), 12 August, 1975 (12.08.75), Claims; examples 1 to 3 (Family: none)	5-8
Y	JP 9-194338 A (Kao Corp.), 29 July, 1997 (29.07.97), Claims; example 6 (Family: none)	5-8
Y	JP 2003-246712 A (Kanebo, Ltd.), 02 September, 2003 (02.09.03), Claims; examples 1 to 12 (Family: none)	5-8
Y	JP 8-301734 A (Kao Corp.), 19 November, 1996 (19.11.96), Claims; example 4 & CN 1136917 A	5-8
Y	JP 8-217647 A (Kao Corp.), 27 August, 1996 (27.08.96), Claims; example 6 (Family: none)	5-8
A	JP 2002-370938 A (Kanebo, Ltd.), 24 December, 2002 (24.12.02), Claims; Par. Nos. [0001], [0010] (Family: none)	1-8

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/001372

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A "special technical feature" of the inventions of claims 1-4 resides in a hair cosmetic which comprises (A) a specific copolymer and (B) a component selected from a long-chain alkyl glyceryl ether and a fatty acid (mono-, di-, tri-)glyceride, and which contains a liquid compound having a molecular weight of 62 to 1000 and two or more hydroxyl groups in the molecule in an amount of less than 1 mass%. A "special technical feature" of the inventions of claims 5-8 resides in a styling method by using a hair cosmetic comprising a hair styling polymer (A') and a plasticizer (B') both of which are not specifically defined.

(continued to extra sheet)

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**  
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

There is no technical relationship which involves one or more of the same or corresponding special technical features between these groups of inventions. Therefore, these groups of inventions cannot be regarded as being so linked as to form a single general inventive concept.

<Subject of search>

Claims 5-8 include all of the hair cosmetics for use in hair styling method each having a desired property "the adhesion force as measured by a specific method is 20 gf/cm<sup>2</sup> or more". However, only a hair cosmetics comprising a specific polymer and a specific plasticizer in specified amounts as disclosed in the working examples in the description is disclosed in the meaning within PCT Article 5. Therefore, these claims are not supported in the meaning within PCT Article 6.

Further, this specific use method of the hair cosmetic as claimed in the above-mentioned claims is not usually employed. Therefore, even though the common technical knowledge at the time of filing the present application is taken into the consideration, it is impossible to specify the scope of an aerosol-type hair cosmetic having an adhesion force of 20 gf/cm<sup>2</sup> or more as measured in accordance with the method as mentioned in these claims. Thus, these claims do not comply with the requirement of clearness under PCT Article 6, too.

Such being the case, the search was made on the hair cosmetics which are specifically disclosed in the working examples.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. A61K8/81(2006.01) i, A61K8/33(2006.01) i, A61K8/37(2006.01) i, A61Q5/06(2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. A61K8/81, A61K8/33, A61K8/37, A61Q5/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-116443 A (花王株式会社) 1999.04.27, 特許請求の範囲, 【007】, 実施例1~4, 7 (ファミリーなし)	1-4, 5-8
Y	JP 3-261712 A (花王株式会社) 1991.11.21, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第6行~第3頁左下欄第3行 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2-180911 A (花王株式会社) 1990.07.13, 特許請求の範囲, 第6頁左下欄下から第2行目~右上欄第6行 & DE 68923253 C & US 5278269 A & EP 372546 A1	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.08.2008

国際調査報告の発送日

02.09.2008

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福井 美穂

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

4D

9166

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 8-291206 A (花王株式会社) 1996. 11. 05, 特許請求の範囲, 【0002】～【0005】, 【0043】 & US 5663261 A & EP 728778 A1 & DE 69600273 C	1-4
Y	JP 2005-68134 A (花王株式会社) 2005. 03. 17, 特許請求の範囲, 【0008】 & US 2005-0063916 A1 & EP 1504744 A1 & CN 1602835 A	1-4
A	JP 57-120510 A (花王株式会社) 1982. 07. 27, 特許請求の範囲, 第1頁右欄第8～12行 & US 4487760 A & GB 2091102 A & DE 3200932 A & FR 2498076 A1	1-8
Y	JP 2003-12477 A (株式会社マンダム) 2003. 01. 15, 特許請求の範囲, 【0016】, 実施例1～7 (ファミリーなし)	1-2
Y	JP 9-124449 A (花王株式会社) 1997. 05. 13, 特許請求の範囲, 【0025】 (ファミリーなし)	1-2
Y	JP 2007-31385 A (株式会社マンダム) 2007. 02. 08, 特許請求の範囲 (特に請求項4), 【0009】, 【0021】～【0022】 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2005-314365 A (株式会社コーセイ) 2005. 11. 10, 特許請求の範囲, 【0014】, 表1本発明品2, 3, 実施例3 (ファミリーなし)	5-8
Y	JP 2001-342118 A (株式会社資生堂) 2001. 12. 11, 特許請求の範囲, 実施例8 (ファミリーなし)	5-8
Y	JP 1-216914 A (花王株式会社) 1989. 08. 30, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第5～11行, 第4頁右下欄第2～7行, 実施例3 (ファミリーなし)	5-8
Y	JP 50-101540 A (花王石鹸株式会社) 1975. 08. 12, 特許請求の範囲, 実施例1～3 (ファミリーなし)	5-8
Y	JP 9-194338 A (花王株式会社) 1997. 07. 29, 特許請求の範囲, 実施例6 (ファミリーなし)	5-8
Y	JP 2003-246712 A (カネボウ株式会社) 2003. 09. 02, 特許請求の範囲, 実施例1～12 (ファミリーなし)	5-8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 8-301734 A (花王株式会社) 1996. 11. 19, 特許請求の範囲, 実施例 4 & CN 1136917 A	5-8
Y	JP 8-217647 A (花王株式会社) 1996. 08. 27, 特許請求の範囲, 実施例 6 (ファミリーなし)	5-8
A	JP 2002-370938 A (カネボウ株式会社) 2002. 12. 24, 特許請求の範囲, 【0001】, 【0010】 (ファミリーなし)	1-8

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
  
2.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
  
3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-4に係る発明の「特別な技術的特徴」は、特定の(A)共重合体、(B)長鎖アルキルグリセリルエーテルあるいは脂肪酸(モノ、ジ、トリ)グリセリドから選ばれる成分を含有し、分子量が62~1000で水酸基を分子内に2個以上有する液状化合物の量が1質量%未満である毛髪化粧品に関し、一方、請求の範囲5-8に係る発明の「特別な技術的特徴」は、何ら特定のない整髪性ポリマー(A')と可塑剤(B')を含有した毛髪化粧品の整髪方法に関するものである。

これらの発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係がないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。



<調査範囲について>

請求の範囲5-8は、整髪方法に用いる毛髪化粧料について、特定の方法により測定された粘着力が20gf/cm<sup>2</sup>以上であるとの所望の特性を有するあらゆるものを包含するものであるが、PCT第5条の意味において開示されているのは、明細書の実施例に記載された特定のポリマーと可塑剤を特定量で配合した毛髪化粧料のみであり、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。

また、毛髪化粧料のこのような特定の方法は通常用いられるものではないため、出願時の技術常識を勘案しても、このような方法により測定された粘着力が20gf/cm<sup>2</sup>以上であるエアゾール式毛髪化粧料の範囲を特定できないから、PCT第6条の意味での明確性の要件も欠いている。

したがって、調査は、実施例に具体的に開示された毛髪化粧料に基づいて行った。