

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-249194

(P2006-249194A)

(43) 公開日 平成18年9月21日(2006.9.21)

| (51) Int. Cl.                | F I            | テーマコード (参考) |
|------------------------------|----------------|-------------|
| <b>C09K 3/00</b> (2006.01)   | C09K 3/00 103G | 4C083       |
| <b>C08F 251/00</b> (2006.01) | C08F 251/00    | 4J026       |
| A61K 8/72 (2006.01)          | A61K 7/00 J    |             |
| A61K 8/02 (2006.01)          | A61K 7/00 R    |             |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2005-66014 (P2005-66014)  
 (22) 出願日 平成17年3月9日(2005.3.9)

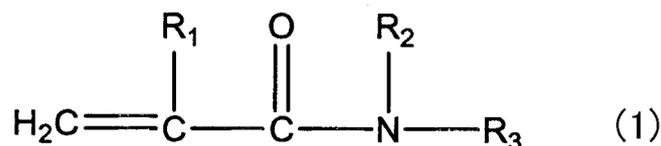
(71) 出願人 000221797  
 東邦化学工業株式会社  
 東京都中央区明石町6番4号  
 (72) 発明者 横山 宏明  
 千葉県袖ヶ浦市北袖10 東邦化学工業  
 株式会社内  
 (72) 発明者 野澤 卓司  
 千葉県袖ヶ浦市北袖10 東邦化学工業  
 株式会社内  
 Fターム(参考) 4C083 AD131 AD132 CC33 EE06 EE07  
 EE28  
 4J026 AA01 AA02 AA03 AA04 AC26  
 BA32 CA04 DB02

(54) 【発明の名称】 カチオン性増粘剤

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 チキソトロピー性を有し、化粧品用やトイレタリー製品用増粘剤として塗布性、使用感に優れるカチオン性増粘剤の提供。

【解決手段】 (A) カチオン変性ポリサッカライドの少なくとも1種と、(B) 下記一般式(1)



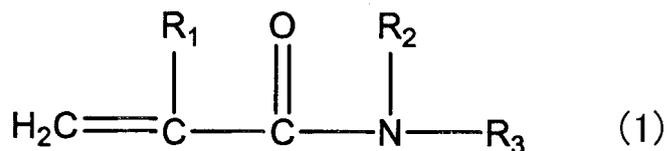
〔式中、R<sub>1</sub> は水素原子又はメチル基を示し、R<sub>2</sub> 及びR<sub>3</sub> は同一又は異なって、水素原子又は炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基又はアルケニル基又はアルコキシアルキル基又はヒドロキシアルキル基を示す。〕で表されるノニオン性ビニルモノマーの少なくとも1種と、(C) 架橋性ビニルモノマーの少なくとも1種とを必須構成成分とし、ラジカル重合により得られるカチオン性増粘剤。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) カチオン変性ポリサッカライドの少なくとも 1 種と、(B) 下記一般式(1)

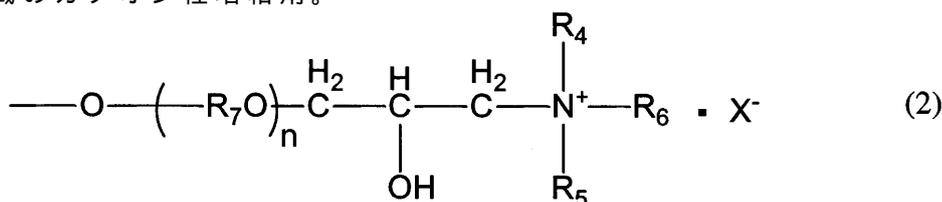


〔式中、 $\text{R}_1$  は水素原子又はメチル基を示し、 $\text{R}_2$  及び  $\text{R}_3$  は同一又は異なって、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基又はアルケニル基又はアルコキシアルキル基又はヒドロキシアルキル基を示す。〕で表されるノニオン性ビニルモノマーの少なくとも 1 種と、(C) 架橋性ビニルモノマーの少なくとも 1 種とを必須構成成分とする混合物をラジカル重合することにより得られるカチオン性増粘剤。

10

## 【請求項 2】

(A) カチオン変性ポリサッカライドが、ポリサッカライドの水酸基の一部を下記化学式(2)で表される第 4 級窒素含有基で置換したものであることを特徴とする請求項 1 に記載のカチオン性増粘剤。



20

(式中  $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$  は各々炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基、 $\text{R}_6$  は炭素数 1 ~ 24 のアルキル基を示し、 $\text{X}^-$  は陰イオンを示す。 $n$  は、 $n = 0$  又は  $n = 1 \sim 30$  を示し、 $n = 1 \sim 30$  の時、 $(\text{R}_7\text{O})_n$  は炭素数 2 ~ 4 のアルキレンオキサイドの重合体残基であって、単一のアルキレンオキサイドからなるポリアルキレングリコール鎖及び / 又は 2 種類以上のアルキレンオキサイドからなるポリアルキレングリコール鎖を示す。)

## 【請求項 3】

イオン交換水に 0.5 重量% になるように添加した時の 25 での粘度が、B 型粘度計で測定した場合、0.6 rpm の時の粘度 ( $\eta_1$ ) が 3,000 ~ 500,000 mPa·s、12 rpm の時の粘度 ( $\eta_2$ ) が 300 ~ 50,000 mPa·s であり、かつ  $\eta_1 > \eta_2$  であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のカチオン性増粘剤。

30

## 【請求項 4】

(A) と (B) の合計量に対して、(C) の配合量が 0.001 ~ 3 重量% であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のカチオン性増粘剤。

## 【請求項 5】

(A) カチオン変性ポリサッカライドのカチオン電荷量が 0.1 ~ 3.0 meq/g である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のカチオン性増粘剤。

40

## 【請求項 6】

(A) カチオン変性ポリサッカライドがカチオン変性ヒドロキシエチルセルロースであることを特徴とする 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のカチオン性増粘剤。

## 【請求項 7】

(B) ノニオン性ビニルモノマーが、(メタ)アクリルアミドまたは N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミドであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のカチオン性増粘剤。

## 【請求項 8】

(C) 架橋性ビニルモノマーが N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミドであることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のカチオン性増粘剤。

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、カチオン性増粘剤に関し、さらに詳しくは、化粧品、トイレタリー製品、水溶性塗料、建材等の増粘剤として好適に使用でき、特に化粧品、トイレタリー製品等に配合した場合、優れたチキソトロピー性、塗布性及び手触り感（滑らかさ）を有し、また毛髪に塗布した場合、良好な使用感（濡れた状態での毛髪の滑り性、乾燥した毛髪の滑り性）を発現するカチオン性増粘剤に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、様々な産業分野において増粘剤としてN-ビニルラクタム、N-ビニルイミダゾールまたはN-ビニルイミダゾリウム塩ならびにジアルキルアミノアルキル-(メタ)アクリル酸エステルもしくはジアルキルアミノアルキル-(メタ)アクリル酸アミドまたはその四級化物からなる重合体または共重合体が種々利用されている。しかしこれらは、一般的にチキソトロピー性に乏しく、化粧品用、トイレタリー製品用増粘剤として用いた場合、塗布性、使用感が余り良くない場合がある。

## 【0003】

特許文献1には、ポリアクリル酸架橋ポリマーのアルカリ金属塩が開示されているが、チキソトロピー性があり塗布性も悪くないが感触的に余り好ましくなく、特に毛髪等に塗布した場合は顕著である。

## 【0004】

また特許文献2にはカチオン性ビニルモノマーと、ノニオン性ビニルモノマーとを架橋剤の存在下で共重合した化合物が提案されている。しかし本公報記載の架橋剤では、ノニオン性ビニルモノマーと良好な共重合性を持たず、ポリマー分子鎖に対して架橋点が重合初期から終了まで均一に導入されにくい。このため、架橋剤が有効に使用されず十分に架橋されないため、水に添加した場合、非常に不均一なゲルになりやすい。

## 【0005】

また特許文献3、特許文献4には、アミン含有(メタ)アクリル系モノマー、その他のビニルモノマーなどを架橋剤の存在下で重合してから中和した化合物が提案されている。この場合、ポリマー中のアミノ基を酸化合物などで中和してカチオン化するため、系中のpH等によりゲルのチキソトロピー性が大きく変化しやすく、また前記化合物を化粧品用、トイレタリー製品用の増粘剤として使用した場合、高い使用性（塗布時に伸ばしやすさ等）を有するものではなかった。

## 【0006】

一方、特許文献5には、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）に、アクリル酸エステル、アクリルアミドなどの加水分解によりカルボキシル基を生成する置換基を有するオレフィン系モノマーをグラフト重合させたのち、部分加水分解を行なうことによって得られるグラフト重合体が高吸収性素材として提案されている。この化合物はカルボキシル基を有しアニオン性であるため、頭髮化粧品用、トイレタリー製品用の増粘剤としての使用は困難であった。

【特許文献1】特許第1303701号

【特許文献2】特開平4-20584号

【特許文献3】特許第2608214号

【特許文献4】特許第2908555号

【特許文献5】特許第1897319号

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

従って、本発明が解決しようとする課題は、十分なチキソトロピー性を有し、化粧品用、トイレタリー製品用増粘剤として用いた場合の塗布性、使用感に優れるカチオン性増粘剤

10

20

30

40

50

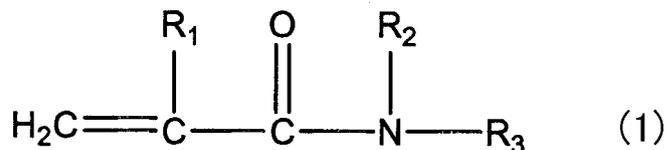
を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

かかる実情において、本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、(A)カチオン変性ポリサッカライドの少なくとも1種と、(B)下記一般式(1)

【化1】



10

〔式中、 $\text{R}^1$  は水素原子又はメチル基を示し、 $\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  は同一又は異なって、水素原子又は炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基又はアルケニル基又はアルコキシアルキル基又はヒドロキシアルキル基を示す。〕で表されるノニオン性ビニルモノマーの少なくとも1種と、(C)架橋性ビニルモノマーの少なくとも1種とを必須構成成分する混合物をラジカル重合することにより得られるカチオン性増粘剤が上記要件を満たすことを見出し、本発明を完成させた。

【発明の効果】

【0009】

本発明のカチオン性増粘剤は、十分なチキソトロピー性、塗布性及び手触り感(滑らかさ)を有し、化粧品、トイタリー製品、水溶性塗料、建材等の増粘剤として好適に使用でき、特に化粧品、トイタリー製品等に配合した場合、また毛髪に塗布した場合、良好な使用感(濡れた状態での毛髪の滑り性、乾燥した毛髪の滑り性)を発現する。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下に、本発明のカチオン性増粘剤について詳述する。

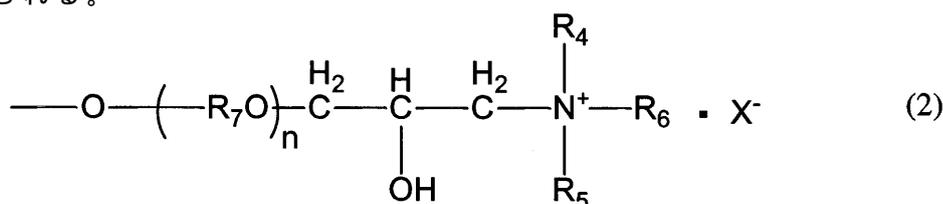
本発明に使用される構成成分(A)のカチオン変性ポリサッカライドとしては特に限定はないが、カチオン変性ヒドロキシエチルセルロース、カチオン変性ヒドロキシプロピルセルロース、カチオン変性グァーガム、カチオン変性デンプン、カチオン変性タマリンドガム、カチオン変性フェヌグreekガム、カチオン変性タラガム、カチオン変性ローカストビーンガムなどが挙げられる。

30

【0011】

上記(A)カチオン変性ポリサッカライドにおけるカチオン変性的手段としては、従来公知の方法に従っておこなうことができるが、下記化学式(2)で表される第4級窒素含有基を導入する方法が好ましく、ポリサッカライドまたはポリサッカライドのアルキレンオキサイド付加物の水酸基の一部に、グリシジルトリアルキルアンモニウム塩または、3-ハロゲノ-2-ヒドロキシプロピルトリアルキルアンモニウム塩を反応させる方法が挙げられる。

40



(式中  $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$  は各々炭素数1~3個のアルキル基、 $\text{R}_6$  は炭素数1~24のアルキル基を示し、 $\text{X}^-$  は陰イオンを示す。 $n$  は、 $n=0$  又は  $n=1\sim30$  を示し、 $n=1\sim30$  の時、 $(\text{R}_7\text{O})_n$  は炭素数2~4のアルキレンオキサイドの重合体残基であって、単一のアルキレンオキサイドからなるポリアルキレングリコール鎖及び/又は2種類以上のアルキレンオキサイドからなるポリアルキレングリコール鎖を示す。)

50

## 【0012】

これらの中でも、カチオン変性ポリサッカライドのカチオン電荷量が  $0.1 \sim 3.0 \text{ meq/g}$  の範囲にあるものが好ましく、更に好ましくはカチオン電荷量が  $0.5 \sim 2.5 \text{ meq/g}$  の範囲にあるカチオン変性ヒドロキシエチルセルロースが特に好ましい。

## 【0013】

本発明に使用される(B)のノニオン性ビニルモノマーとしては、(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(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-プロピル(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-t-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-イソブチル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。特に、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミドを用いた場合の使用感が良好で特に好ましい。本発明では、これらのノニオン性ビニルモノマーの1種又は2種以上を任意に用いることもできる。

10

## 【0014】

本発明に使用される(C)の架橋性ビニルモノマーとしては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,2-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等の多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル類；N-メタリルアクリルアミド、N-ビニルアクリルアミド、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、ビスアクリルアミド酢酸等のアクリルアミド類；ジビニルベンゼン、ジビニルエーテル、ジビニルエチレン尿素等のジビニル化合物などの、架橋性を有するモノマーが挙げられる。これらの中でも、工業的に入手容易なN,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミドが特に好ましい。

20

## 【0015】

本発明のカチオン性増粘剤は、イオン交換水に0.5重量%となるように添加したときの25での粘度が、B型粘度計で測定した場合、0.6rpmの時の粘度 $\eta_1$ が3,000~500,000mPa·s、さらに好ましくは50,000~400,000mPa·s、特に好ましくは150,000~300,000mPa·sの範囲にあり、12rpmの時の粘度 $\eta_2$ が300~50,000mPa·s、さらに好ましくは5,000~40,000mPa·s、特に好ましくは10,000~35,000mPa·sの範囲にあり、かつ $\eta_1 > \eta_2$ のようなチキソトロピー性を示すことが良好な塗布性、使用感の発現の面から見て好ましい。

30

## 【0016】

また、(C)の配合量は、(A)と(B)の合計量に対して、0.001~3重量%とすることが、得られたカチオン性増粘剤を水に添加した時の粘度、良好な塗布性、使用感の面から見て好ましい。

40

## 【0017】

本発明のカチオン性増粘剤は、必須構成成分以外にこれらと共重合可能な他のモノマーも配合することができる。例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、n-ペンチル(メタ)アクリレート、ネオペンチル(メタ)アクリレート、シクロペンチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-デシル(メタ)アクリレ

50

ト、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、トルイル(メタ)アクリレート、キシリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシ(メタ)アクリレート、2-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、3-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、2-エトキシプロピル(メタ)アクリレート、3-エトキシプロピル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸誘導体；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム、アクリル酸、メタアクリル酸、2-スルホエチルメタクリレートなどのアニオン性モノマー；N-(3-スルホプロピル)-N-アクリロイルオキシエチル-N, N-ジメチルアンモニウムベタイン、N-(3-スルホプロピル)-N-メタクリロイルアミドプロピル-N, N-ジメチルアンモニウムベタイン、N-(3-カルボキシメチル)-N-メタクリロイルアミドプロピル-N, N-ジメチルアンモニウムベタイン、N-(3-スルホプロピル)-N-メタクリロイルオキシエチル-N, N-ジメチルアンモニウムベタイン、N-カルボキシメチル-N-メタクリロイルオキシエチル-N, N-ジメチルアンモニウムベタイン等のベタインモノマー等が挙げられる。

10

#### 【0018】

本発明のカチオン性増粘剤の製造方法としては特に限定はないが、通常は溶液重合法、逆相懸濁重合法などの方法が好ましい。また、重合装置も特に制限はなく、高粘度となる場合等必要に応じてニーダー等の反応容器を使用することもできる。溶液重合法としては、水又は水と均一に混合可能な親水性有機溶媒或いはこれらの混合溶媒等の溶媒中にカチオン変性ポリサッカライド、モノマー成分を均一に溶解又は分散させ、窒素、炭酸ガス等の不活性ガスによる置換等により系内の溶存酸素を除去した後、重合開始剤を添加して反応させる方法が挙げられる。重合開始温度は通常20~90程度であり、反応時間は1~10時間程度である。ここで用いられるカチオン変性ポリサッカライドとモノマー混合物水溶液の初期濃度は5~50重量%であることが好ましい。

20

#### 【0019】

モノマーが水に溶け難い場合、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等の低級アルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル、アセトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の親水性有機溶媒を併用することもできる。これらの中で、イソプロピルアルコールが特に好ましい。

30

#### 【0020】

また、重合開始剤としては溶媒中に均一に溶解するもので、t-ブチルパーオキシド、t-アミルパーオキシド、クミルパーオキシド、アセチルパーオキシド、プロピオニルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ベンゾイルイソブチリルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、シクロヘキシルヒドロパーオキシド、テトラリンヒドロパーオキシド、t-ブチルパーアセテート、t-ブチルパーベンゾエート等の過氧化物、ビス(2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、フェニルアゾトリフェニルメタン、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス〔2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン〕二塩酸塩、2,2'-アゾビス〔2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン〕二塩酸塩等のアゾビス系化合物の単独或いは還元剤との組合せによるレドックス系開始剤、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、過硫酸塩とトリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアニリン等の第3級アミンとの組合せ等の有機又は無機過酸若しくはその塩、硝酸セリウムアンモニウム等の第二セリウム塩系酸化還元触媒が挙げられ用いられる。これらの中で、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス〔2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル) 40

50

プロパン〕二塩酸塩、2,2'-アゾビス〔2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン〕二塩酸塩、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム若しくは過硫酸アンモニウムの単独、過硫酸ナトリウムと重亜硫酸ナトリウムの組み合わせからなるレドックス触媒、硝酸セリウムアンモニウムが好ましい。更に好ましくは2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、硝酸セリウムアンモニウムが好ましい。

#### 【0021】

重合開始剤の使用量としては、(A)カチオン変性ポリサッカライド及び(B)ノニオン性モノマー、(C)架橋性モノマーの合計量を基準として0.01~5重量%、好ましくは0.01~3重量%、特に好ましくは0.01~1重量%の範囲である。重合開始剤の使用量が0.01重量%よりも少ない時は反応率が上がらず、残留モノマーの量が増加し好ましくない。また5重量%よりも多い時は、重合度が上がらず、水に溶解し易くなるために期待する効果が発揮できない。

10

#### 【0022】

また逆相懸濁重合法としては、水中にカチオン変性ポリサッカライド、モノマー成分を均一に溶解し、分散剤などを用いて水と均一に混合しない有機溶媒中に懸濁又は乳化させて重合反応を行う。重合開始剤としては、必ずしも水溶性のもののみに限らず有機溶媒中に可溶なものも用いられる。ここで用いられる有機溶媒としては、前記のもの以外に、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の炭化水素系有機溶媒、四塩化炭素、ジクロルエタン等のハロゲン化炭化水素系有機溶媒、アイソパー等の鉱油等も用いられる。また、分散剤としては、例えば、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

20

#### 【0023】

操作方法としては、系内の溶存酸素の除去、反応生成物の処理等は前記の水溶液重合法と同様であり、反応条件は必ずしも制限はないが概ね次の通りである。溶媒使用量：単量体水溶液と等量~20倍、好ましくは等量~10倍、重合開始剤の使用量：単量体成分を基準として0.01~5モル%、好ましくは0.01~3モル%、重合開始温度：10~90程度、反応時間：1~10時間程度である。

#### 【0024】

水溶液重合法、逆相懸濁重合法などの方法で得られた反応生成物は、反応に使用した溶媒を含むゲル状又はスラリー状であり、通常は水若しくは溶媒又はそれらの混合溶液で生成物を析出させ、洗浄、加熱、減圧等の方法により溶媒を除去して乾燥、粉碎分級して粉末とする。

30

#### 【0025】

上述の本発明にかかるカチオン性増粘剤の剤形は限定されず、任意の剤形を取ることができ、化粧品、トイレットリー製品、水溶性塗料、建材等の増粘剤として好適に使用でき、特に化粧品、トイレットリー製品等に配合した場合、優れたチキソトロピー性、塗布性及び手触り感(滑らかさ)を有し、また毛髪に塗布した場合、良好な使用感(濡れた状態での毛髪の滑り性、乾燥した毛髪の滑り性)を得ることができる。

40

#### 【実施例】

#### 【0026】

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。実施例1~8、比較例1~4にカチオン性増粘剤の具体的製造方法を示した。また実施例1~8、比較例1~4により得られたカチオン性増粘剤を下記によりゲルを調整し粘度測定を行い、得られたゲルについて塗布性の評価及び手触り感(滑らかさ)の評価、また毛髪に塗布した場合の使用感(濡れた状態での毛髪の滑り性、乾燥した毛髪の滑り性)の評価を官能的に比較し、これらより得られた結果をもとに総合評価を下記基準により評価し結果を表2~4に示した。

#### 【0027】

50

## 〔ゲルの調整方法〕

カチオン性増粘剤の濃度が0.5重量%になるようにイオン交換水に添加して50で10～15時間放置してゲルを得た。

## 【0028】

## 〔粘度測定方法〕

得られたゲルについて、B型粘度計（装置名：ピスメトロンVS-A1〔芝浦システム（株）製〕、ローター：No.4、回転数：0.6rpm、12rpm、測定温度：25）で（「JIS Z 8803記載の単一円筒形回転粘度計による粘度測定方法」に則り）測定を行い、結果を表2～4に示した。

## 【0029】

## 〔塗布性の評価〕

得られたゲル5mlを10人のパネラーの右腕前腕部にのせ、左手の掌でゆっくり伸ばした時の塗布のしやすさ（伸ばしやすさ）を以下の評価基準で評価した。

- ：塗布しやすいと答えた人が9人以上の場合
- △：塗布しやすいと答えた人が6～8人以上の場合
- ：塗布しやすいと答えた人が3～5人以上の場合
- ×：塗布しやすいと答えた人が2人以下の場合

## 〔手触り感（滑らかさ）の評価〕

得られたゲル5mlを10人のパネラーの左手の甲にのせ、右手の掌でゆっくりと伸ばし、水道水で洗い流しタオルで拭いた後の手触り感（滑らかさ）を、以下の評価基準で評価した。

- ：滑らかな手触り感があると答えた人が9以上の場合
- △：滑らかな手触り感があると答えた人が6～8人の場合
- ：滑らかな手触り感があると答えた人が3～5人の場合
- ×：滑らかな手触り感があると答えた人が2人以下の場合

## 〔濡れた状態での毛髪のすべり性、乾燥後の毛髪の滑り性の評価〕

得られたゲル5mlを10人のパネラーの毛髪に塗布し、濡れた状態での毛髪のすべり性、乾燥後の毛髪の滑り性を以下の評価基準で評価した。

- ：良いと答えた人が9人以上の場合
- △：良いと答えた人が6～8人以上の場合
- ：良いと答えた人が3～5人以上の場合
- ×：良いと答えた人が2人以下の場合

## 〔総合評価〕

塗布性の評価、手触り感（滑らかさ）の評価、濡れた状態での毛髪のすべり性の評価、乾燥後の毛髪の滑り性の評価の結果をポイント制（○：3ポイント、△：2ポイント、□：1ポイント、×：0ポイント）にしてその合計より、下記基準で評価した。

- ：10ポイント以上
- △：7～9ポイント
- ：4～6ポイント
- ×：3ポイント以下

## 【0030】

## 〔カチオン変性ポリサッカライドの製造〕

## 合成例

20重量%の水酸化ナトリウム水溶液9.4gを80容量%のイソプロパノール水溶液36.4mLに添加した後、ヒドロキシエチルセルロース80.0gを徐々に添加し分散させた。次に75重量%グリシジルトリメチルアンモニウムクロライド（以下GTAとも記す）水溶液23.7gを加え、加温し50で3時間反応させ、反応終了後35%塩酸2.4gを添加し、1時間攪拌し中和した。得られたポリマースラリー溶液より反応物を減圧下で濾過により取り出し、600mLの80容量%アセトン水溶液及びアセトンで2回ずつ洗浄した後、得られた固形物を減圧下で乾燥した。このようにして得られたカチオン変性ヒドロ

10

20

30

40

50

キシエチルセルロース（A-1とする）のカチオン電荷量は0.8 meq/gであった。尚、上記A-1のカチオン電荷量は0.0025 Nポリビニル硫酸カリウム液を用いてコロイド滴定により測定した。

【0031】

同様にして、ポリサッカライドの種類およびカチオン電荷量の異なるカチオン変性ポリサッカライドをそれぞれ製造した。この結果を表1中に示した(表1、A-2～A-7)。

【表1】

|             |     | ポリサッカライド      | カチオン電荷量<br>(meq/g) |
|-------------|-----|---------------|--------------------|
| 合<br>成<br>例 | A-1 | ヒドロキシエチルセルロース | 0.8                |
|             | A-2 | ヒドロキシエチルセルロース | 1.2                |
|             | A-3 | ヒドロキシエチルセルロース | 2.0                |
|             | A-4 | ローカストビーンガム    | 0.8                |
|             | A-5 | フェヌグreekガム    | 0.9                |
|             | A-6 | グァーガム         | 0.8                |
|             | A-7 | ヒドロキシエチルセルロース | 1.5                |

10

20

【0032】

[カチオン性増粘剤の合成]

実施例1

攪拌機、温度計、還流冷却管及び窒素ガス導入管を備えた1リットル4つ口フラスコに、合成例A-1で製造したカチオン変性ヒドロキシエチルセルロース39.2g、アクリルアミド68.8g(80.2モル%対多糖類構成単糖ユニット)、N,N-メチレンビスアクリルアミド0.186g、80容量%イソプロピルアルコール水溶液494mLを仕込み、窒素ガスを通じて反応系内の酸素を除去した。次に系内50℃にし攪拌下に重合開始剤として2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩0.68gを添加し、開始剤添加後50℃、10時間保持した後、冷却し重合を停止させた。得られたポリマースラリー溶液より反応物を減圧下で濾過により取り出し、600mLの80容量%アセトン水溶液及びアセトンで2回ずつ洗浄した後、得られた固形物を減圧乾燥したのち、粉碎して白色粉末状のカチオン性増粘剤を得た。

30

【0033】

実施例2

合成例A-2で製造したカチオン変性ヒドロキシエチルセルロース31.3g、N,N-ジメチルアクリルアミド79.3g(86.0モル%対多糖類構成単糖ユニット)、N,N-メチレンビスアクリルアミド0.154g、80容量%イソプロピルアルコール水溶液492mL、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩を0.68g添加した以外は実施例1と同様の操作によりカチオン性増粘剤を得た。

40

【0034】

実施例3

合成例A-3で製造したカチオン変性ヒドロキシエチルセルロース27.0g、N,N-ジメチルアクリルアミド84.6g(89.5モル%対多糖類構成単糖ユニット)、N,N-メチレンビスアクリルアミド0.154g、80容量%イソプロピルアルコール水溶

50

液 488 mL、重合開始剤として 2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)2 塩酸塩を 0.57 g 添加した以外は実施例 1 と同様の操作によりカチオン性増粘剤を得た。

【0035】

#### 実施例 4

合成例 A - 4 により製造したカチオン変性ローカストビーンガム 101.8 g、N, N - ジエチルアクリルアミド 76.2 g (75.9 モル% 対多糖類構成単糖ユニット)、N, N - メチレンビスアクリルアミド 0.117 g、80 容量% イソプロピルアルコール水溶液 422 mL、重合開始剤として硝酸ニアンモニウムセリウム(IV)を 0.51 g 添加した以外は実施例 1 と同様の操作によりカチオン性増粘剤を得た。

【0036】

#### 実施例 5

合成例 A - 5 により製造したカチオン変性フェヌグリークガム 172.3 g、N, N - ジメチルアクリルアミド 59.4 g (81.1 モル% 対多糖類構成単糖ユニット)、N, N - メチレンビスアクリルアミド 0.117 g、80 容量% イソプロピルアルコール水溶液 368 mL、重合開始剤として硝酸ニアンモニウムセリウム(IV)を 0.51 g 添加した以外は実施例 1 と同様の操作によりカチオン性増粘剤を得た。

【0037】

#### 実施例 6

合成例 A - 6 により製造したカチオン変性グァーガム 75.0 g、N, N - ジメチルアクリルアミド 59.4 g (78.9 モル% 対多糖類構成単糖ユニット)、N, N - メチレンビスアクリルアミド 0.1156 g、80 容量% イソプロピルアルコール水溶液 465 mL、重合開始剤として 2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)2 塩酸塩を 0.51 g 添加した以外は実施例 1 と同様の操作によりカチオン性増粘剤を得た。

【0038】

#### 実施例 7

1 リットルニードー中に、合成例 A - 7 で製造したカチオン変性ヒドロキシエチルセルロース 27.0 g、N, N - ジメチルアクリルアミド 84.6 g (89.5 モル% 対多糖類構成単糖ユニット)、N, N - メチレンビスアクリルアミド 0.1542 g、イオン交換水 488 g を仕込み、窒素ガスを通じて反応系内の酸素を除去した。次に系内を 50 にし攪拌下に重合開始剤として 2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)2 塩酸塩 0.68 g を添加し、開始剤添加後 50、10 時間保持した後、冷却し重合を停止させた。得られたポリマースラリー溶液から 20 容量倍のアセトンを用いて、再沈法により反応物を析出させ減圧下で濾過により取り出し、アセトンで 2 回洗浄し、固形分を減圧乾燥したのち、粉碎して白色粉末状のカチオン性増粘剤を得た。

【0039】

#### 実施例 8

原料の仕込量を実施例 2 と同様とした以外は実施例 7 と同様の操作によりカチオン性増粘剤を得た。

【0040】

#### 比較例 1

合成例 A - 2 で製造したカチオン変性ヒドロキシエチルセルロース 31.3 g、N, N - ジメチルアクリルアミド 79.3 g (86.0 モル% 対多糖類構成単糖ユニット)、80 容量% イソプロピルアルコール水溶液 492 mL、重合開始剤として 2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)2 塩酸塩を 0.68 g 添加した以外は実施例 1 と同様の操作によりカチオン性増粘剤を得た。

【0041】

#### 比較例 2

合成例 A - 3 で製造したカチオン変性ヒドロキシエチルセルロース 31.3 g、N, N - メチレンビスアクリルアミド 0.1542 g、80 容量% イソプロピルアルコール水溶液 492 mL、重合開始剤として 2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)2 塩酸塩を 0.

10

20

30

40

50

6.8 g 添加した以外は実施例 1 と同様の操作によりカチオン性増粘剤を得た。

【0042】

比較例 3

合成例 A - 1 で製造したカチオン変性ヒドロキシエチルセルロース 31.3 g、N, N - ジメチルアクリルアミド 79.3 g (85.1 モル% 対多糖類構成単糖ユニット)、80 容量% イソプロピルアルコール水溶液 492 mL、重合開始剤として硝酸二アンモニウムセリウム (IV) を 0.51 g 添加した以外は実施例 1 同様の操作によりカチオン性増粘剤を得た。

【0043】

比較例 4

原料の仕込量を比較例 1 と同様とした以外は実施例 7 と同様の操作によりカチオン性増粘剤を得た。

【0044】

【表 2】

| 合成物<br>粘度/評価                  |         | 実施例 1          | 実施例 2   | 実施例 3   | 実施例 4 |
|-------------------------------|---------|----------------|---------|---------|-------|
|                               |         | 粘度<br>(イオン交換水) |         |         |       |
| $\eta_1$ : 0.6 rpm<br>(mPa·s) | 250,000 | 260,000        | 230,000 | 100,000 |       |
| $\eta_2$ : 1.2 rpm<br>(mPa·s) | 20,000  | 22,000         | 27,000  | 8,000   |       |
| 塗布性の評価                        | ◎       | ◎              | ◎       | △       |       |
| 手触り感<br>(滑らかさ) の評価            | ◎       | ◎              | ◎       | ○       |       |
| 濡れた状態での毛髪の<br>滑り性の評価          | ◎       | ◎              | ◎       | ○       |       |
| 乾燥後の毛髪の<br>滑り性の評価             | ◎       | ◎              | ◎       | ○       |       |
| 総合評価                          | ◎       | ◎              | ◎       | ○       |       |

10

20

30

40

【0045】

【表 3】

| 合成物<br>粘度／評価                          |         | 実施例 5          | 実施例 6   | 実施例 7   | 実施例 8 |
|---------------------------------------|---------|----------------|---------|---------|-------|
|                                       |         | 粘度<br>(イオン交換水) |         |         |       |
| $\eta_1 : 0.6 \text{ rpm}$<br>(mPa·s) | 150,000 | 73,000         | 200,000 | 170,000 |       |
| $\eta_2 : 12 \text{ rpm}$<br>(mPa·s)  | 10,000  | 5,000          | 19,000  | 15,000  |       |
| 塗布性の評価                                |         | ○              | △       | ◎       | ◎     |
| 手触り感<br>(滑らかさ) の評価                    |         | ○              | ○       | ◎       | ◎     |
| 濡れた状態での毛髪の<br>滑り性の評価                  |         | ○              | ○       | ◎       | ◎     |
| 乾燥後の毛髪の<br>滑り性の評価                     |         | ○              | ○       | ◎       | ◎     |
| 総合評価                                  |         | ○              | ○       | ◎       | ◎     |

10

20

【 0 0 4 6 】

【表 4】

| 合成物                  |                               | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 |
|----------------------|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 粘度/評価                |                               |       |       |       |       |
| 粘度<br>(イオン交換水)       | $\eta_1$ : 0.6 rpm<br>(mPa·s) | 1,000 | 2,000 | 2,000 | 1,800 |
|                      | $\eta_2$ : 1.2 rpm<br>(mPa·s) | 190   | 290   | 200   | 150   |
| 塗布性の評価               |                               | ×     | ×     | ×     | ×     |
| 手触り感<br>(滑らかさ) の評価   |                               | ×     | ×     | ×     | ×     |
| 濡れた状態での毛髪の<br>滑り性の評価 |                               | ×     | ×     | ×     | ×     |
| 乾燥後の毛髪の<br>滑り性の評価    |                               | ×     | ×     | ×     | ×     |
| 総合評価                 |                               | ×     | ×     | ×     | ×     |

10

20

## 【0047】

実施例 1 ~ 8 より得られたカチオン性増粘剤より調整したゲルの粘度測定結果、及びゲルの塗布性の評価、手触り感(滑らかさ)の評価、濡れた状態での毛髪のすべり性の評価、乾燥後の毛髪の滑り性の評価を官能的に評価した結果及び総合評価より、本発明のカチオン性増粘剤は優れた効果を示した。

30

## 【0048】

本発明により、化粧品、トイレタリー製品、水溶性塗料、建材等の増粘剤として好適に使用でき、特に化粧品、トイレタリー製品等に配合した場合、優れたチキソトロピー性、塗布性及び手触り感(滑らかさ)を有し、また毛髪に塗布した場合、非常に良好な使用感(濡れた状態での毛髪の滑り性、乾燥した毛髪の滑り性)を発現するカチオン性増粘剤を提供することは明らかである。