

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6209010号
(P6209010)

(45) 発行日 平成29年10月4日 (2017. 10. 4)

(24) 登録日 平成29年9月15日 (2017. 9. 15)

(51) Int. Cl.	F 1
A 6 1 K 8/898 (2006.01)	A 6 1 K 8/898
A 6 1 K 8/81 (2006.01)	A 6 1 K 8/81
A 6 1 Q 5/00 (2006.01)	A 6 1 Q 5/00

請求項の数 9 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2013-156062 (P2013-156062)	(73) 特許権者	000000918
(22) 出願日	平成25年7月26日 (2013. 7. 26)		花王株式会社
(65) 公開番号	特開2015-24977 (P2015-24977A)		東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1
(43) 公開日	平成27年2月5日 (2015. 2. 5)		〇号
審査請求日	平成28年6月9日 (2016. 6. 9)	(74) 代理人	100078732
			弁理士 大谷 保
		(74) 代理人	100089185
			弁理士 片岡 誠
		(74) 代理人	100186989
			弁理士 三浦 智之
		(72) 発明者	瀧口 整
			和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株
			式会社研究所内
		審査官	池田 周士郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】毛髪化粧料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマー組成物を含有する毛髪化粧料であって、

該ポリマー組成物が、ポリマー A 及びポリマー B を含有し、ポリマー A 及びポリマー B の合計に対するオルガノポリシロキサンセグメントの含有量が 3 0 質量 % 以上 7 0 質量 % 以下であり、

ポリマー B に対するポリマー A の質量比 (ポリマー A / ポリマー B) が 0 . 6 以上 3 0 以下であって、

ポリマー A : 主鎖としてオルガノポリシロキサンセグメントを有し、側鎖として不飽和単量体由来の重合体セグメントを有するオルガノポリシロキサングラフトポリマーであって、
オルガノポリシロキサングラフトポリマー中におけるオルガノポリシロキサンセグメントの含有量が 7 0 質量 % 超 9 0 質量 % 以下であるオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

ポリマー B : ポリマー A の側鎖を構成する不飽和単量体と同じ不飽和単量体由来の繰り返し単位を 9 0 質量 % 以上含有するポリマー。

ポリマー A の不飽和単量体由来の重合体セグメント及びポリマー B が、(1) N , N - ジメチルアクリルアミド由来の繰り返し単位、(2) ホモポリマーのガラス転移温度が 6 0 以上 1 5 0 以下である非イオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位 (但し、アミノ基を有する不飽和単量体由来の繰り返し単位を除く) 、及びカチオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位、又は (3) ホモポリマーのガラス転移温度が 6 0 以上 1 5 0 以

10

20

下である非イオン性の不飽和単量体由来の繰返し単位（但し、アミノ基を有する不飽和単量体由来の繰返し単位を除く）及びアニオン性の不飽和単量体としてカルボン酸又はその塩を有する不飽和単量体由来の繰返し単位を含有し、前記（１）の、ポリマーＡの不飽和単量体由来の重合体セグメント及びポリマーＢ中における、N, N - ジメチルアクリルアミド由来の繰返し単位の含有量が５０質量％以上１００質量％以下であり、ホモポリマーのガラス転移温度が６０以上１５０以下である非イオン性の不飽和単量体由来の繰返し単位の含有量が９０質量％以上である、毛髪化粧料。

【請求項２】

前記ポリマーＡの不飽和単量体由来の重合体セグメント及びポリマーＢが、前記（１）の不飽和単量体由来の繰返し単位を含有し、イオン性の不飽和単量体由来の繰返し単位の含有量が０質量％以上１質量％以下である、請求項１に記載の毛髪化粧料。

10

【請求項３】

前記ポリマーＡの不飽和単量体由来の重合体セグメント及びポリマーＢが、前記（２）の不飽和単量体由来の繰返し単位を含有し、前記ポリマーＡの不飽和単量体由来の重合体セグメント及びポリマーＢ中における、ホモポリマーのガラス転移温度が６０以上１５０以下である非イオン性の不飽和単量体由来の繰返し単位（但し、アミノ基を有する不飽和単量体由来の繰返し単位を除く）の含有量が４０質量％以上９０質量％以下であり、カチオン性の不飽和単量体由来の繰返し単位の含有量が１０質量％以上６０質量％以下であり、アニオン性の不飽和単量体由来の繰返し単位の含有量が０質量％以上１質量％以下である、請求項１に記載の毛髪化粧料。

20

【請求項４】

前記ポリマーＡの不飽和単量体由来の重合体セグメント及びポリマーＢが、前記（３）の不飽和単量体由来の繰返し単位を含有し、前記ポリマーＡの不飽和単量体由来の重合体セグメント及びポリマーＢ中における、カルボン酸又はその塩を有する不飽和単量体由来の繰返し単位の含有量が２０質量％以上８５質量％以下であり、ホモポリマーのガラス転移温度が６０以上１５０以下である非イオン性の不飽和単量体由来の繰返し単位（但し、アミノ基を有する不飽和単量体由来の繰返し単位を除く）の含有量が１５質量％以上８０質量％以下であり、カチオン性の不飽和単量体由来の繰返し単位の含有量が０質量％以上１質量％以下である、請求項１に記載の毛髪化粧料。

【請求項５】

前記ポリマー組成物中のポリマーＡ及びポリマーＢの含有量が０．５質量％以上５０質量％以下である、請求項１～４のいずれかに記載の毛髪化粧料。

30

【請求項６】

前記ポリマーＡのオルガノポリシロキサンセグメントの重量平均分子量が３，０００以上２００，０００以下である、請求項１～５のいずれかに記載の毛髪化粧料。

【請求項７】

前記ポリマーＡのオルガノポリシロキサンセグメント中の隣接する不飽和単量体由来の重合体セグメント間におけるオルガノポリシロキサンセグメントの数平均分子量（ MN_g ）が５００以上１０，０００以下である、請求項１～６のいずれかに記載の毛髪化粧料。

【請求項８】

前記ポリマーＡが、ラジカル反応性オルガノポリシロキサンの存在下、不飽和単量体を重合させることによって得られるものである、請求項１～７のいずれかに記載の毛髪化粧料。

40

【請求項９】

ラジカル反応性オルガノポリシロキサンが、反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンにラジカル反応性付与剤を反応させて得られたものである、請求項８に記載の毛髪化粧料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

50

本発明は、オルガノポリシロキサングラフトポリマーを含有するポリマー組成物に関し、詳しくは、毛髪化粧料として有用なポリマー組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

オルガノポリシロキサンは優れた多くの特徴を有していることから、シャンプーやヘアコンディショナー等の感触向上剤等として、様々な形態のオルガノポリシロキサンが使用されている。

例えば、特許文献1には、べたつくことがなく、毛髪に優れた光沢と艶及びなめらかな感触を付与することができ、また、毛髪形状保持力があり長期間繰り返し使用しても蓄積することがなく、更に、配合上の問題もないポリアクリル変性オルガノポリシロキサンが開示されている。

10

また、特許文献2には、ポリ(N-アシルアルキレンイミン)変性オルガノポリシロキサンを含有する毛髪化粧料を毛髪に適用し、毛髪温度50 以上において毛髪を形付けした後、毛髪の温度を50 未満に冷却することにより、形付けした髪型を固定する整髪方法が開示されている。

特許文献3には、メルカプト変性シリコーンとラジカル重合性ビニルモノマーを溶液重合してなるオルガノポリシロキサングラフトポリマーを含む化粧品組成物が開示されている。

特許文献4には、オルガノポリシロキサングラフトポリマーを含む毛髪化粧料が開示されている。

20

特許文献5には、アニオン基を有するオルガノポリシロキサングラフトポリマー処理粉体、及びそれを用いた化粧品を含むパーソナルケア製品が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特許第3600623号公報

【特許文献2】国際公開第2011/062210号

【特許文献3】特表平10-512233号公報

【特許文献4】特開平6-92825号公報

【特許文献5】特開2009-161598号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献1に記載されたポリアクリル変性オルガノポリシロキサンは、室温における皮膚の弾性率が低く、毛髪セット力及び毛髪形状保持力が不十分であるという課題がある。また、毛髪化粧料中における配合量を増やすとべたつきを感じるという問題もある。

特許文献2に記載されたポリ(N-アシルアルキレンイミン)変性オルガノポリシロキサンは、高湿度下でのセット保持性が十分とは言えなかった。

特許文献3～5には、カチオン基又はアニオン基を有するオルガノポリシロキサングラフトポリマーが開示されているが、髪温度50 以上において毛髪を形付けした後、毛髪の温度を50 未満に冷却することにより、形付けした髪型を固定する整髪方法(例えば、ヘアアイロンやドライヤーを用いた毛髪のセット方法)には使用できない。

40

【0005】

本発明の課題は、髪温度50 以上において毛髪を形付けした後、毛髪の温度を50 未満に冷却することにより、形付けした髪型を固定可能で、かつ、優れたセット保持性を有するポリマー組成物、及びそれを含有する毛髪化粧料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、以下のポリマー組成物及び毛髪化粧料を提供する。

[1] 下記ポリマーA及びポリマーBを含有し、ポリマーA及びポリマーBの合計に対す

50

るオルガノポリシロキサンセグメントの含有量が 30 質量%以上 70 質量%以下である、ポリマー組成物。

ポリマー A：主鎖としてオルガノポリシロキサンセグメントを有し、側鎖として不飽和単量体由来の重合体セグメントを有するオルガノポリシロキサングラフトポリマーであって、オルガノポリシロキサングラフトポリマー中におけるオルガノポリシロキサンセグメントの含有量が 70 質量%超 90 質量%以下であるオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

ポリマー B：ポリマー A の側鎖を構成する不飽和単量体と同じ不飽和単量体由来の繰り返し単位を 90 質量%以上含有するポリマー。

[2] 前記ポリマー組成物を含有する毛髪化粧料。

10

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、髪温度 50 以上において毛髪を形付けした後、毛髪の温度を 50 未満に冷却することにより、形付けした髪形を固定可能で、かつ、高いセット保持力を有するポリマー組成物、及びそれを含有する毛髪化粧料を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

[ポリマー組成物]

本発明のポリマー組成物は、下記ポリマー A 及びポリマー B を含有し、ポリマー A 及びポリマー B の合計に対するオルガノポリシロキサンセグメントの含有量が 30 質量%以上 70 質量%以下のポリマー組成物である。

20

ポリマー A：主鎖としてオルガノポリシロキサンセグメントを有し、側鎖として不飽和単量体由来の重合体セグメントを有するオルガノポリシロキサングラフトポリマーであって、オルガノポリシロキサングラフトポリマー中におけるオルガノポリシロキサンセグメントの含有量が 70 質量%超 90 質量%以下であるオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

ポリマー B：ポリマー A の側鎖を構成する不飽和単量体と同じ不飽和単量体由来の繰り返し単位を 90 質量%以上含有するポリマー。

【0009】

< ポリマー A >

30

前記ポリマー A は、主鎖としてオルガノポリシロキサンセグメントを有し、側鎖として不飽和単量体由来の重合体セグメントを有するオルガノポリシロキサングラフトポリマーであって、オルガノポリシロキサングラフトポリマー中におけるオルガノポリシロキサンセグメントの含有量が 70 質量%超 90 質量%以下のオルガノポリシロキサングラフトポリマー（以下、「グラフトポリマー」ともいう）である。

本発明におけるグラフトポリマーは、2 つ以上の側鎖が、主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメントの任意のケイ素原子に、ヘテロ原子を含むアルキレン基を介して結合していることが好ましく、両末端を除く 1 以上のケイ素原子に上記アルキレン基を介して結合していることがより好ましく、両末端を除く 2 以上のケイ素原子に上記アルキレン基を介して結合していることが更に好ましい。

40

【0010】

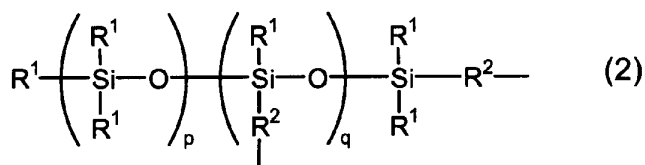
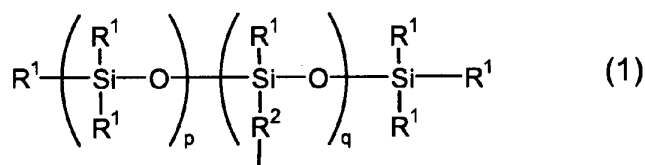
[オルガノポリシロキサンセグメント]

グラフトポリマーは、主鎖としてオルガノポリシロキサンセグメントを有する。

オルガノポリシロキサンセグメントの化学構造は特に限定されないが、好ましい具体例としては、下記一般式 (1) 又は (2) で表される変性オルガノポリシロキサンセグメントである。

【0011】

【化 1】



10

【0012】

前記一般式(1)及び(2)中、 R^1 は、それぞれ独立に炭素数1以上22以下のアルキル基又は炭素数6以上14以下のアリール基を表し、 R^2 は、ヘテロ原子を含んでもよいアルキレン基を表す。 p は、2以上4000以下の数を表し、 q は、2以上250以下の数を表す。式中、 p 個の繰返し単位と q 個の繰返し単位の結合様式は、それぞれの繰返し単位がブロック状につながっていてもよいし、ランダム状につながっていてもよい。

【0013】

20

前記一般式(1)及び(2)中、 R^1 で表されるアルキル基としては、直鎖、分岐鎖、又は環状のアルキル基が挙げられ、 R^1 で表されるアルキル基の炭素数は、グラフトポリマーのエタノール中での分散性の観点から、好ましくは1以上10以下、より好ましくは6以下である。 R^1 で表されるアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、ドコシル基等が挙げられる。なお、グラフトポリマーのエタノール中での分散性とは、エタノールを主成分とする組成物中でグラフトポリマーが安定に分散しうる性質のことであり、本性質が良好であると、溶媒がエタノールを主成分とする毛髪化粧料に配合可能であり、洗髪性も良好となるため好ましい。

30

R^1 で表されるアリール基の炭素数は、グラフトポリマーのエタノール中での分散性の観点から好ましくは6以上12以下、より好ましくは9以下である。 R^1 で表されるアリール基の具体例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ピフェニル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられる。

これらの中でも、 R^1 としては、グラフトポリマーのエタノール中での分散性の観点から炭素数1以上6以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が好ましく、炭素数1以上3以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基がより好ましく、メチル基が更に好ましい。

【0014】

前記一般式(1)及び(2)中、 p は、2以上4000以下の数を表し、 q は、2以上250以下の数を表す。

40

p は、オルガノポリシロキサングラフトポリマーを用いた毛髪化粧料(以下「本発明の毛髪化粧料」ともいう)で毛髪をセットした後の毛髪の感触、すなわち、べたつき軽減の観点から、好ましくは50以上、より好ましくは80以上、更に好ましくは100以上の数であり、また、グラフトポリマーのエタノール中での分散性の観点から、好ましくは2000以下、より好ましくは1300以下、更に好ましくは700以下の数である。

q は、グラフトポリマーのエタノール中での分散性の観点から、好ましくは3以上、より好ましくは5以上の数であり、本発明の毛髪化粧料のセット力、セット後の毛髪形状の持続性の観点から好ましくは50以下、より好ましくは30以下の数である。

【0015】

50

前記一般式(1)及び(2)中、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基(R^2)の一部又は全部は、主鎖及び不飽和単量体由来の重合体セグメントと結合し、主鎖と側鎖である不飽和単量体由来の重合体セグメントの連結基として機能する。不飽和単量体由来の重合体セグメントと結合していないヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基が存在する場合は、該ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基は、主鎖及び水素原子と結合している。

本発明において、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基の炭素数は、グラフトポリマー製造時の原料の入手性の観点から、好ましくは2以上、より好ましくは3以上であり、また、グラフトポリマーのエタノール中での分散性の観点から、好ましくは20以下、より好ましくは10以下、更に好ましくは8以下である。

10

【0016】

本発明において、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHCO-$ 、及び $-NR^3CO-$ から選ばれる1つ以上の原子又は官能基によって分断されていてもよい。すなわち、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基は、「 $-(\text{アルキレン基部分1})-(\text{上記の原子又は官能基})-(\text{アルキレン基部分2})-$ 」という構造であってもよく、この場合、アルキレン基の炭素数とは、アルキレン基部分1の炭素数及びアルキレン基部分2の炭素数の和をいう。ここで R^3 は、炭素数1以上3以下のアルキル基である。ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基が上記原子又は官能基によって分断されている場合は、グラフトポリマーの製造の容易性の観点から、 $-NHCO-$ によって分断されていることが好ましい。

20

【0017】

本発明において、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基は、水酸基、アミノ基、炭素数1以上3以下のアルキルアミノ基、炭素数1以上3以下のジアルキルアミノ基、アミノ基と炭素数2以上4以下の脂肪酸が脱水縮合して得られるアミド基、カルボキシ基、及び炭素数1以上3以下のアルキルエステル基から選ばれる1つ以上の1価の基が置換していてもよい。この場合、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基の炭素数とは、前記置換基の炭素数を含まない。グラフトポリマー製造時の原料入手性の観点から、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基は、アセトアミド基、炭素数1以上3以下のアルキルアミノ基、及びアミノ基から選ばれる1つ以上の1価の基が置換していることが好ましい。

30

【0018】

本発明において、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^{30}-$ 、 $-NHCO-$ 及び $-COO-$ から選ばれる、2価のヘテロ原子、又はヘテロ原子を含む2価の基が置換していてもよい。ここで R^{30} はジメチルアミノ基が置換していてもよい炭素数1以上3以下のアルキル基である。該ヘテロ原子、又はヘテロ原子を含む2価の基は、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基が不飽和単量体由来の重合体セグメントとの連結基として働く場合には、不飽和単量体由来の重合体セグメントと結合している。その他の場合は水素原子と結合している。

グラフトポリマーの製造の容易性の観点から、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基は、 $-S-$ が置換していることが好ましい。

40

ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基(R^2)は、該ヘテロ原子、好ましくは窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子、より好ましくは硫黄原子を介して不飽和単量体由来の重合体セグメントと結合していることが好ましい。

したがって、 R^2 で表される「ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基」は、(i)無置換のアルキレン基、(ii)酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHCO-$ 、及び $-NR^3CO-$ から選ばれる1つ以上の原子又は官能基によって分断されたアルキレン基、(iii)水酸基、アミノ基、アルキル(炭素数1以上3以下)アミノ基、ジアルキル(炭素数1以上3以下)アミノ基、アミノ基と炭素数2以上4以下の脂肪酸が脱水縮合して得られるアミド基、カルボキシ基及びアルキル(炭素数1以上3以下)エステル基から選ばれる1つ以上の1価の基が置換しているアルキレン基、(iv) $-O-$ 、 $-S-$

50

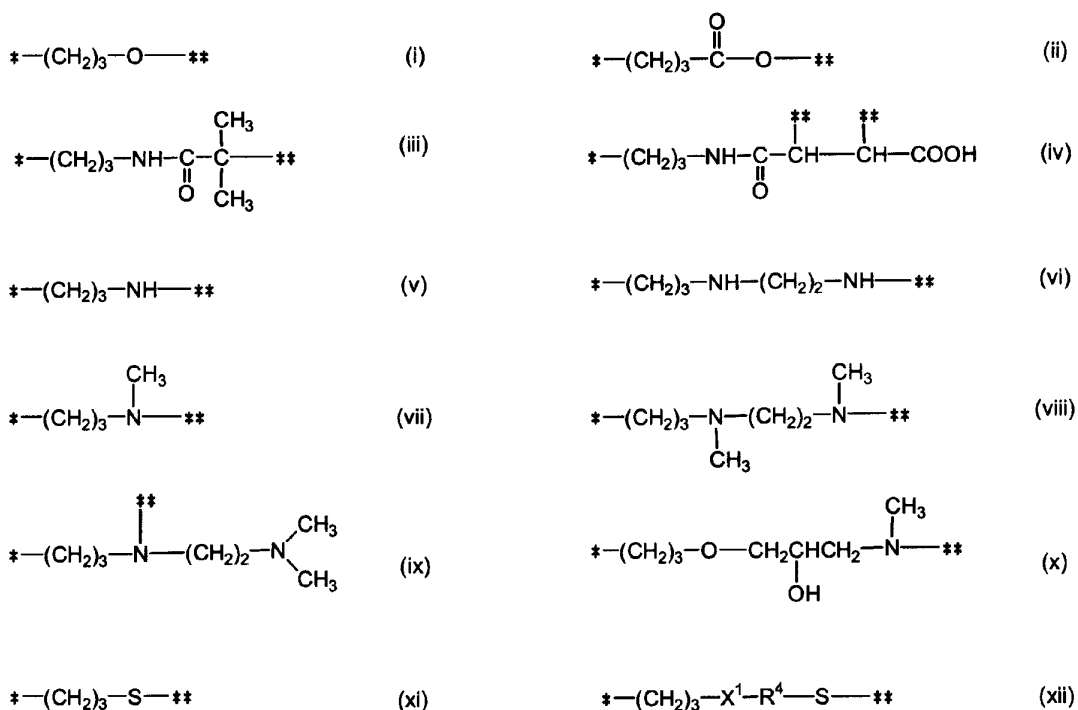
、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NR}^{30}-$ 及び $-\text{COO}-$ から選ばれる2価のヘテロ原子、又はヘテロ原子を含む2価の基が置換したアルキレン基の他、上記(ii)、(iii)、(iv)の組合せからなるアルキレン基が該当する。

【0019】

本発明における、ヘテロ原子を含んでもよいアルキレン基の具体例としては、下記式(i)～(xii)が例示される。中でもグラフトポリマーの製造の容易性の観点から下記式(xi)及び(xii)が好ましい。

【0020】

【化2】



【0021】

式(i)～(xii)中、*は、前記一般式(1)又は(2)におけるケイ素原子に結合する部位を表し、**は、不飽和単量体由来の重合体セグメントに結合する部位を表す。

式(xii)中、 X^1 は $-\text{O}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ から選ばれる一種以上であり、グラフトポリマーの製造の容易性の観点から $-\text{CONH}-$ 又は $-\text{NHCO}-$ が好ましく、 $-\text{NHCO}-$ がより好ましい。

【0022】

また、式(xii)中、 R^4 は、水酸基、アミノ基、アルキル(炭素数1以上3以下)アミノ基、ジアルキル(炭素数1以上3以下)アミノ基、アミノ基と炭素数2以上4以下の脂肪酸が脱水縮合して得られるアミド基、カルボキシ基及びアルキル(炭素数1以上3以下)エステル基から選ばれる1つ以上の1価の基が置換していてもよいアルキレン基である。置換基としては、製造時の原料入手性の観点から、アセトアミド基、アルキル(炭素数1以上3以下)アミノ基、及びアミノ基であることが好ましい。 R^4 で表されるアルキレン基の炭素数は、グラフトポリマーの製造の容易性の観点から好ましくは2以上、より好ましくは3以上であり、また、グラフトポリマーのエタノール中での分散性の観点から、好ましくは10以下、より好ましくは6以下である。

R^4 の具体例としては、下記式(xiii)～(xv)が挙げられる。

【0023】

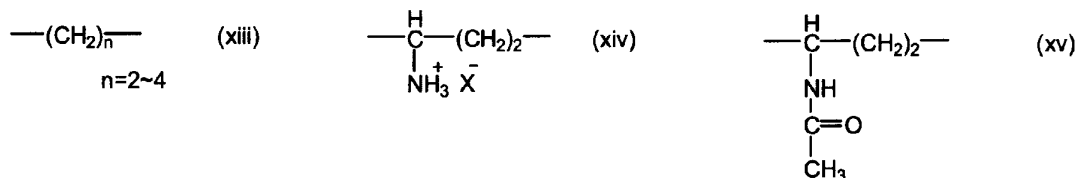
10

20

30

40

【化 3】



【 0 0 2 4 】

式 (xiv) 中、X⁻は塩化物イオン、臭化物イオン等のハロゲン化物イオン、酢酸イオン、アルキル（炭素数 1 以上 3 以下）硫酸イオン等のアニオンを表す。

10

【 0 0 2 5 】

〔不飽和単量体由来の重合体セグメント〕

不飽和単量体由来の重合体セグメントに用いることができる不飽和単量体について、特に制限はなく、例えば、非イオン性の不飽和単量体、カチオン性の不飽和単量体、及びアニオン性の不飽和単量体を用いることができる。

本発明においては特に、(1) 非イオン性の不飽和単量体として N, N - ジメチルアクリルアミド（以下「DMAAm」ともいう）を用いる場合、(2) カチオン性の不飽和単量体を用いる場合、(3) アニオン性の不飽和単量体としてカルボン酸又はその塩を有する不飽和単量体を用いる場合が好ましい。以下、各場合における好ましい態様を詳述する。

20

【 0 0 2 6 】

（非イオン性の不飽和単量体として DMAAm を用いる場合）

非イオン性の不飽和単量体として DMAAm を用いる場合、前記ポリマー A の不飽和単量体由来の重合体セグメントは、DMAAm 由来の繰返し単位を 50 質量% 以上 100 質量% 以下含有し、イオン性の不飽和単量体由来の繰返し単位の含有量が 1 質量% 以下であることが好ましい。

また、不飽和単量体由来の重合体セグメントのガラス転移温度が 60 以上 150 以下であることがより好ましい。

更にホモポリマーのガラス転移温度が 60 以上 150 以下である非イオン性の不飽和単量体（以下、「T_{g 60-150} 非イオン性不飽和単量体」ともいう）由来の繰返し単位を 90 質量% 以上含有することが好ましい。

30

【 0 0 2 7 】

前記ポリマー A の不飽和単量体由来の重合体セグメント中における DMAAm 由来の繰返し単位の含有量は、毛髪化粧料のセット力、セット後の毛髪形状の持続性の観点、毛髪化粧料が付着した髪洗髪の観、及びグラフトポリマーのエタノール中での分散性の観点から、好ましくは 50 質量% 以上、より好ましくは 60 質量% 以上、更に好ましくは 70 質量% 以上、より更に好ましくは 75 質量% 以上であり、また、毛髪をセットした後の毛髪の感触の観点から、好ましくは 100 質量% 以下、より好ましくは 95 質量% 以下、更に好ましくは 90 質量% 以下、より更に好ましくは 85 質量% 以下である。

なお、グラフトポリマーにおいて、不飽和単量体由来の重合体セグメント中における DMAAm 由来の繰返し単位の含有量は、NMR 法により測定することができる。

40

【 0 0 2 8 】

不飽和単量体由来の重合体セグメントのガラス転移温度は、毛髪化粧料のセット力、セット後の毛髪形状の持続性の観点から、好ましくは 60 以上、より好ましくは 70 以上であり、また、髪温度 50 以上における毛髪の形付けのしやすさの観点から、好ましくは 150 以下、より好ましくは 140 以下である。

【 0 0 2 9 】

前記ポリマー A の不飽和単量体由来の重合体セグメント中における前記 T_{g 60-150} 非イオン性不飽和単量体由来の繰返し単位の含有量は、毛髪化粧料のセット力、セット後の毛髪形状の持続性の観点から、好ましくは 90 質量% 以上、より好ましくは 95 質量%

50

、更に好ましくは実質的に 100 質量%、より更に好ましくは 100 質量%である。

【0030】

前記 $T_{g\ 60-150}$ 非イオン性不飽和単量体のガラス転移温度は、毛髪化粧料のセット力、セット後の毛髪形状の持続性の観点から、好ましくは 60 以上、より好ましくは 70 以上であり、また、髪温度 50 以上における毛髪の形付けのしやすさの観点から、好ましくは 150 以下、より好ましくは 140 以下である。

【0031】

本発明においては、 $T_{g\ 60-150}$ 非イオン性不飽和単量体として DMAAm のみを用いてもよいが、DMAAm 以外の $T_{g\ 60-150}$ 非イオン性不飽和単量体を用いてもよい。

前記 DMAAm 以外の $T_{g\ 60-150}$ 非イオン性不飽和単量体のガラス転移温度は、毛髪化粧料のセット力、セット後の毛髪形状の持続性の観点から、好ましくは 80 以上、より好ましくは 100 以上、更に好ましくは 120 以上であり、また、髪温度 50 以上における毛髪の形付けのしやすさの観点から、好ましくは 135 以下、より好ましくは 130 以下である。

【0032】

前記 DMAAm 以外の $T_{g\ 60-150}$ 非イオン性不飽和単量体の含有量は、毛髪化粧料のセット力、セット後の毛髪形状の持続性の観点及び毛髪をセットした後の毛髪の感触の観点から、好ましくは 0 質量%以上、より好ましくは 5 質量%以上、更に好ましくは 10 質量%以上であり、また、毛髪化粧料のセット力、セット後の毛髪形状の持続性の観点、及びグラフトポリマーのエタノール中での分散性の観点から、好ましくは 50 質量%以下、より好ましくは 30 質量%以下、更に好ましくは 25 質量%以下である。

【0033】

前記 DMAAm 以外の非イオン性不飽和単量体としては、DMAAm と共重合可能な不飽和単量体であって、例えば、オレフィン、ハロゲン化オレフィン、ビニルエステル、(メタ)アクリレート類、又は(メタ)アクリルアミド類(但し、DMAAm を除く)等の不飽和単量体由来の繰返し単位が挙げられる。不飽和単量体由来の重合体セグメント中、DMAAm 由来の繰返し単位以外の部分は、DMAAm と共重合可能な単一種の不飽和単量体由来の繰返し単位からなっているとしてもよいし、2 種以上の不飽和単量体由来の繰返し単位からなっているとしてもよい。

【0034】

オレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、イソブチレンが挙げられる。ハロゲン化オレフィンの具体例としては、塩化ビニル、フッ化ビニル、ビニリデンクロリド、ビニリデンフルオライドが挙げられる。ビニルエステルの具体例としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等が挙げられる。

【0035】

(メタ)アクリレート類の具体例としては、(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)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸 *n*-ブチル、(メタ)アクリル酸 *tert*-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の炭素数 1~16 のアルキル基を有する(メタ)アクリレート；(メタ)アクリル酸 2-ヒドロキシエチル等の水酸基が置換した炭素数 1~16 のアルキル基を有する(メタ)アクリレート；及び(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール等が挙げられる。

【0036】

DMAAm を除く(メタ)アクリルアミド類の具体例としては、アクリルアミド、メタクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド；N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド等の N,N-ジアルキル(メタ)アクリルアミド類(但し DMAAm は除く)；N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-*tert*-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-シクロヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-*tert*-オクチル(メタ)アクリルアミド等の N-アルキル(メタ)アクリルアミド類；ジアセトン(メタ)アクリルアミド等の窒

10

20

30

40

50

素原子上の置換基にカルボニル基を有する N - モノ置換 (メタ) アクリルアミド類 ; N - メチロール (メタ) アクリルアミド、N - ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド等の窒素原子上の置換基に水酸基を有する N - モノ置換 (メタ) アクリルアミド類が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

これらの中でも、毛髪のセット能力及びセット後の毛髪形状の保持性の観点からは、アクリルアミド、メタクリルアミド、N , N - ジエチル (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 - t e r t - ブチル (メタ) アクリルアミド、ジアセトン (メタ) アクリルアミド、N - ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド、N - メチロール (メタ) アクリルアミド、(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) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸 n - ブチル、(メタ) アクリル酸 t e r t - ブチル、(メタ) アクリル酸 2 - ヒドロキシエチルがより好ましく、N - t e r t - ブチル (メタ) アクリルアミド、N - ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド、ジアセトン (メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸 t e r t - ブチルが更に好ましく、N - t e r t - ブチル (メタ) アクリルアミド、N - ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド、ジアセトン (メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸 t e r t - ブチルがより更に好ましい。

10

【 0 0 3 8 】

非イオン性の不飽和単量体として N , N - ジメチルアクリルアミドを用いる場合、前記ポリマー A の不飽和単量体由来の重合体セグメント中のイオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位は、毛髪化粧料のセット力、セット後の毛髪形状の持続性の観点から、好ましくは 1 質量 % 以下であり、より好ましくは 0 . 5 質量 % 以下であり、更に好ましくは 0 . 1 質量 % 以下であり、より更に好ましくは実質的に 0 質量 % であり、より更に好ましくは 0 質量 % である。

20

【 0 0 3 9 】

(カチオン性の不飽和単量体を用いる場合)

不飽和単量体としてカチオン性の不飽和単量体を用いる場合、前記ポリマー A の不飽和単量体由来の重合体セグメントは、非イオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位 (但し、アミノ基を有する不飽和単量体由来の繰り返し単位を除く) を 4 0 質量 % 以上 9 0 質量 % 以下含有し、カチオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位を 1 0 質量 % 以上 6 0 質量 % 以下含有し、アニオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位の含有量は 1 質量 % 以下であることが好ましい。

30

また、不飽和単量体由来の重合体セグメントのガラス転移温度が 6 0 以上 1 5 0 以下であることがより好ましい。

更に、非イオン性の不飽和単量体として、ホモポリマーのガラス転移温度が 6 0 以上 1 5 0 以下である非イオン性の不飽和単量体を用いることが好ましい。

【 0 0 4 0 】

前記ポリマー A の不飽和単量体由来の重合体セグメント中のカチオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位の含有量は、毛髪化粧料のセット力の観点、毛髪化粧料が付着した髪の洗髪性の観点、及びグラフトポリマーのエタノール中での分散性の観点から、好ましくは 1 0 質量 % 以上、より好ましくは 1 5 質量 % 以上、更に好ましくは 2 0 質量 % 以上であり、また、毛髪化粧料のセット力 (含有量が多いと皮膜が柔らなくなる) の観点から、好ましくは 6 0 質量 % 以下、より好ましくは 5 0 質量 % 以下、更に好ましくは 4 0 質量 % 以下である。

40

【 0 0 4 1 】

カチオン性不飽和単量体としては、アミノ基を有する不飽和単量体及び 4 級アンモニウム塩基を有する不飽和単量体から選ばれる 1 種以上が挙げられる。

アミノ基を有する不飽和単量体の具体例としては、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

50

チルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(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,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン及びこれらを H^+X^- で表される酸で中和した構造が挙げられる。

ここで X^- は、塩化物イオン、臭化物イオン等のハロゲン化物イオン；炭素数1以上3以下のアルキル硫酸イオン、酢酸イオン、乳酸イオン、安息香酸イオン、アジピン酸イオン、ギ酸イオン、リンゴ酸イオン、グリコール酸イオン等の有機酸イオン；等のアニオンを示す。本発明の毛髪化粧料で毛髪をセットした場合のセット後の毛髪の感触、及び高湿度下におけるセット保持性の観点から、アルキル硫酸イオン、乳酸イオン、ギ酸イオン、リンゴ酸イオン、グリコール酸イオンであることが好ましく、乳酸イオンであることがより好ましい。

10

また、4級アンモニウム塩基を有する不飽和単量体の具体例としては、 X^- を対イオンに持つ(メタ)アクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム、(メタ)アクロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウム、(メタ)アクロイルアミノエチルトリメチルアンモニウム、(メタ)アクロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウム、ジアリルジメチルアンモニウム、1-エチル-4-ビニルピリジニウム、1,2-ジメチル-5-ビニルピリジニウム等が挙げられる。

【0042】

前記ポリマーAの不飽和単量体由来の重合体セグメント中における非イオン性不飽和単量体由来の繰り返し単位(但し、アミノ基を有する不飽和単量体由来の繰り返し単位を除く)の含有量は、毛髪化粧料のセット力、セット後の毛髪形状の持続性の観点、及び毛髪をセットした後の毛髪の感触の観点から、好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上、更に好ましくは60質量%以上であり、また、グラフトポリマーのエタノール中での分散性の観点から、好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下、更に好ましくは80質量%以下である。

20

【0043】

不飽和単量体由来の重合体セグメントのガラス転移温度は、毛髪化粧料のセット力、セット後の毛髪形状の持続性の観点から、好ましくは60℃以上、より好ましくは70℃以上であり、また、髪温度50℃以上における毛髪の形付けのしやすさの観点から、好ましくは150℃以下、より好ましくは140℃以下である。

30

【0044】

非イオン性の不飽和単量体は、更に好ましくは、ホモポリマーのガラス転移温度が60℃以上150℃以下である非イオン性の不飽和単量体である。

前記 $T_{g60-150}$ 非イオン性不飽和単量体のガラス転移温度は、毛髪化粧料のセット力、セット後の毛髪形状の持続性の観点から、好ましくは60℃以上、より好ましくは70℃以上、更に好ましくは80℃以上、より更に好ましくは100℃以上、より更に好ましくは120℃以上であり、また、髪温度50℃以上における毛髪の形付けのしやすさの観点から、好ましくは150℃以下、より好ましくは140℃以下、更に好ましくは130℃以下である。

40

【0045】

前記非イオン性不飽和単量体としては、カチオン性の不飽和単量体と共重合可能な不飽和単量体(但し、アミノ基を有する不飽和単量体由来の繰り返し単位を除く)であって、例えば、オレフィン、ハロゲン化オレフィン、ビニルエステル、(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリルアミド類等の不飽和単量体が挙げられる。これらの不飽和単量体の具体例としては、前述したものが挙げられる。

不飽和単量体由来の重合体セグメント中、カチオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位以外の部分は、カチオン性の不飽和単量体と共重合可能な単一種の不飽和単量体由来の繰り返し単位からなってもよいし、2種以上の不飽和単量体由来の繰り返し単位からなってもよい。

50

これらの中でも、毛髪のセット能力及びセット後の毛髪形状の保持性の観点から、N - t - ブチルアクリルアミドがより更に好ましい。

【 0 0 4 6 】

不飽和単量体としてカチオン性の不飽和単量体を用いる場合、前記ポリマー A の不飽和単量体由来の重合体セグメント中におけるアニオン性の不飽和単量体由来の繰返し単位は、ポリマー製造時の溶媒への溶解性の観点から、好ましくは 1 質量 % 以下、より好ましくは実質的に 0 質量 %、更に好ましくは 0 質量 % である。

【 0 0 4 7 】

(アニオン性の不飽和単量体を用いる場合)

不飽和単量体としてアニオン性の不飽和単量体を用いる場合、前記ポリマー A の不飽和単量体由来の重合体セグメントは、カルボン酸又はその塩を有する不飽和単量体由来の繰返し単位を 2 0 質量 % 以上 8 5 質量 % 以下含有し、非イオン性の不飽和単量体由来の繰返し単位 (但し、アミノ基を有する不飽和単量体由来の繰返し単位を除く) を 1 5 質量 % 以上 8 0 質量 % 以下含有し、カチオン性の不飽和単量体由来の繰返し単位の含有量が 1 質量 % 以下であることが好ましい。

また、不飽和単量体由来の重合体セグメントのガラス転移温度が 6 0 以上 1 5 0 以下であることがより好ましい。

更に、非イオン性の不飽和単量体としては、ホモポリマーのガラス転移温度が 6 0 以上 1 5 0 以下である非イオン性の不飽和単量体を用いることが好ましい。

【 0 0 4 8 】

前記ポリマー A の不飽和単量体由来の重合体セグメント中におけるカルボン酸又はその塩を有する不飽和単量体の含有量は、毛髪化粧料が付着した髪の洗髪性の観点、及びグラフトポリマーのエタノール中での分散性の観点から、好ましくは 2 0 質量 % 以上、より好ましくは 2 5 質量 % 以上、更に好ましくは 3 0 質量 % 以上であり、また、毛髪をセットした後の毛髪の感触の観点から、好ましくは 8 5 質量 % 以下、より好ましくは 8 0 質量 % 以下、更に好ましくは 7 5 質量 % 以下、より更に好ましくは 7 0 質量 % 以下である。

【 0 0 4 9 】

前記カルボン酸又はその塩を有する不飽和単量体の具体例としては、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸単量体等が挙げられる。このうち、入手性の観点から(メタ)アクリル酸、マレイン酸が好ましく、(メタ)アクリル酸がより好ましい。

これらカルボン酸を有する不飽和単量体由来の繰返し単位は、酸のままであってもよいし、一部又は全部が中和されたものであってよい。中和に使用する塩基化合物の具体例としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物; アンモニア; モノ -、ジ -、もしくはトリエタノールアミン、トリエチルアミン、モルホリン、アミノメチルプロパノール、アミノエチルプロパンジオール等のアミン化合物等がある。このうち、グラフトポリマーのエタノール中での分散性の観点から、一部又は全部が中和されていることが好ましい。

【 0 0 5 0 】

不飽和単量体由来の重合体セグメントのガラス転移温度は、毛髪化粧料のセット力、セット後の毛髪形状の持続性の観点から、好ましくは 6 0 以上、より好ましくは 7 0 以上であり、また、髪温度 5 0 以上における毛髪の形付けのしやすさの観点から、好ましくは 1 5 0 以下、より好ましくは 1 4 0 以下である。

【 0 0 5 1 】

非イオン性の不飽和単量体は、更に好ましくは、ホモポリマーのガラス転移温度が 6 0 以上 1 5 0 以下である非イオン性の不飽和単量体である。

前記 T_{g 60-150} 非イオン性不飽和単量体のガラス転移温度は、毛髪化粧料のセット力、セット後の毛髪形状の持続性の観点から、好ましくは 6 0 以上、より好ましくは 7 0 以上、更に好ましくは 8 0 以上、より更に好ましくは 1 0 0 以上、より更に好ましくは 1 2 0 以上であり、また、髪温度 5 0 以上における毛髪の形付けのしやすさの観

10

20

30

40

50

点から、好ましくは150以下、より好ましくは140以下、更に好ましくは130である。

【0052】

前記非イオン性不飽和単量体由来の繰返し単位の含有量は、毛髪化粧料のセット力、セット後の毛髪形状の持続性の観点から、及び毛髪をセットした後の毛髪の感触の観点から、好ましくは15質量%以上、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは25質量%以上、より更に好ましくは30質量%以上であり、また、グラフトポリマーのエタノール中での分散性の観点から、好ましくは80質量%以下、より好ましくは75質量%以下、更に好ましくは70質量%以下である。

非イオン性不飽和単量体の具体例としては、前述したものが挙げられる。

10

これらの中でも、毛髪のセット能力及びセット後の毛髪形状の保持性の観点から、N-t-ブチルアクリルアミドがより更に好ましい。

【0053】

不飽和単量体としてアニオン性の不飽和単量体を用いる場合、前記ポリマーAの不飽和単量体由来の重合体セグメント中におけるカチオン性の不飽和単量体由来の繰返し単位は、ポリマー製造時の溶媒への溶解性の観点から、好ましくは1質量%以下、より好ましくは実質的に0質量%、更に好ましくは0質量%である。

【0054】

〔ポリマーA（オルガノポリシロキサングラフトポリマー）の構成〕

オルガノポリシロキサングラフトポリマー中におけるオルガノポリシロキサンセグメントの含有量は、本発明の毛髪化粧料で毛髪をセットした後の毛髪の感触の観点から、70質量%超、好ましくは72質量%以上、より好ましくは74質量%以上であり、グラフトポリマーのエタノール中での分散性の観点から、90質量%以下、好ましくは86質量%以下、より好ましくは80質量%以下である。

20

グラフトポリマー中におけるオルガノポリシロキサンセグメントの含有量は、実施例に記載の方法で求めることができる。

【0055】

また、隣接する不飽和単量体由来の重合体セグメント間におけるオルガノポリシロキサンセグメントの数平均分子量(MN_g)（以下、「グラフト点間分子量」ということがある）は、オルガノポリシロキサングラフトポリマーを含有する毛髪化粧料で毛髪をセットした場合のセット力とセット後の毛髪形状の保持力の向上の観点から、好ましくは500以上、より好ましくは1,000以上、更に好ましくは1,500以上、より好ましくは2,000以上であり、グラフトポリマーのエタノール中での分散性の観点から、好ましくは10,000以下、より好ましくは5,000以下、更に好ましくは4,100以下、より更に好ましくは3,000以下、より更に好ましくは2,500以下である。

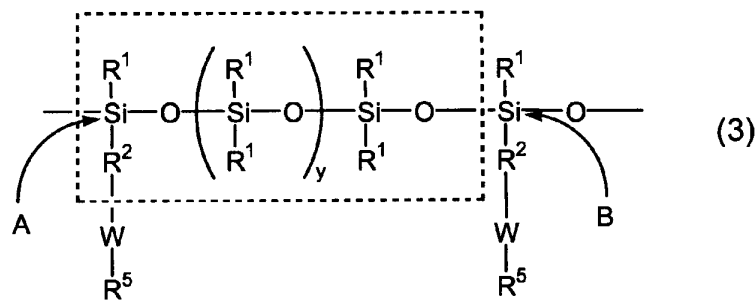
30

ここで、「隣接する不飽和単量体由来の重合体セグメント間におけるオルガノポリシロキサンセグメント」とは、下記式(3)に示すように、不飽和単量体由来の重合体セグメントのオルガノポリシロキサンセグメントに対する結合点(結合点A)から、これに隣接する不飽和単量体由来の重合体セグメントの結合点(結合点B)までの2点間において破線で囲まれた部分であって、1つのR¹SiO単位と、1つのR²と、y+1個のR¹₂SiO単位とから構成されるセグメントをいう。

40

【0056】

【化 4】



10

【0057】

式中、 R^1 はそれぞれ独立に炭素数1以上22以下のアルキル基又は炭素数6以上14以下のアリール基を示し、 R^2 はヘテロ原子が含まれていてもよいアルキレン基を示し、 ---W--- は不飽和単量体由来の重合体セグメントを示し、 R^5 は重合開始剤の残基又は水素原子を示し、 y は正の数を示す。

【0058】

グラフト点間分子量は、上記式(3)において破線で囲まれた部分の分子量の平均値であって、不飽和単量体由来の重合体セグメント1モル当たりのオルガノポリシロキサンセグメントの質量(g/mol)と解することができる。グラフト点間分子量は、グラフトポリマーが後述のラジカル反応性オルガノポリシロキサンから製造される場合であって、かつすべてのラジカル反応性官能基と不飽和単量体由来の重合体とが結合している場合には、ラジカル反応性オルガノポリシロキサンの単位質量当たり存在するラジカル反応性官能基モル数(mol/g)の逆数の値と同一とみなされる。

20

【0059】

また、主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメントの重量平均分子量(MW_{Si})は、オルガノポリシロキサングラフトポリマーを含有する毛髪化粧料で毛髪をセットした場合のセット力及びセット後の毛髪形状の保持力の観点から、好ましくは3,000以上、より好ましくは5,000以上、更に好ましくは10,000以上、より更に好ましくは20,000以上である。 MW_{Si} は、グラフトポリマーのエタノール中での分散性の観点から、好ましくは200,000以下、より好ましくは100,000以下、更に好ましくは50,000以下、より更に好ましくは40,000以下である。

30

オルガノポリシロキサングラフトポリマーが後述のラジカル反応性オルガノポリシロキサンから製造される場合には、オルガノポリシロキサンセグメントは、ラジカル反応性オルガノポリシロキサンと共通の骨格を有するため、 MW_{Si} はラジカル反応性オルガノポリシロキサンの重量平均分子量(MW_{Ra})と略同一であり、本発明においては同一と見なす。なお、 MW_{Ra} は、実施例に記載の測定条件によるゲル浸透クロマトグラフ法(GPC)で測定し、ポリスチレン換算したものである。

【0060】

グラフトポリマー(ポリマーA)の重量平均分子量(MW_{t})は、オルガノポリシロキサングラフトポリマーを含有する毛髪化粧料で毛髪をセットした場合のセット力及びセット後の毛髪形状の保持力の観点から、好ましくは10,000以上、より好ましくは20,000以上、更に好ましくは30,000以上、より更に好ましくは40,000以上であり、グラフトポリマーのエタノール中での分散性の観点から好ましくは200,000以下、より好ましくは150,000以下、更に好ましくは100,000以下、より更に好ましくは80,000以下、より更に好ましくは60,000以下である。当該範囲内であれば、十分な皮膜強度を確保でき、加えてエタノール中での分散性が優れるようになり、また、べたつかず、かつセット力及びセット後の毛髪形状の保持力がより一層向上したものとすることができる。

40

本明細書において、 MW_{t} は、実施例に記載の測定条件によるGPCで測定し、ポリス

50

チレン換算したものである。

【 0 0 6 1 】

〔オルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造方法〕

次に、オルガノポリシロキサングラフトポリマー（ポリマー A）の製造方法について説明する。なお、以下に説明するオルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造方法によれば、副生成物として、後述するポリマー B I も得ることができる。本発明においては、以下に説明する方法によって得られるポリマー A とポリマー B I との混合物を「ポリマー混合物 C」という場合がある。

グラフトポリマーの製造方法としては特に制限はないが、例えば（i）反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンと、該反応性官能基と反応しうる官能基を末端に有する不飽和単量体由来の重合体セグメントを反応させる *g r a f t - o n t o* 法（高分子反応法）、（i i）後述のラジカル反応性オルガノポリシロキサンの存在下、不飽和単量体をラジカル重合させる *g r a f t - f r o m* 法等があげられる。これらの中では製造時の負荷低減の観点から、（i i）ラジカル反応性オルガノポリシロキサンの存在下、不飽和単量体をラジカル重合させる *g r a f t - f r o m* 法が好ましい。

以下 *g r a f t - f r o m* 法によるグラフトポリマーの製造方法に関して説明する。

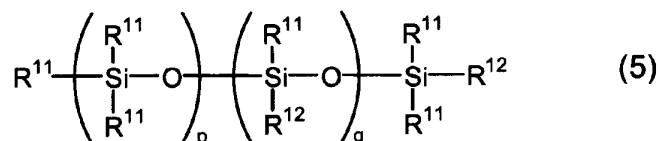
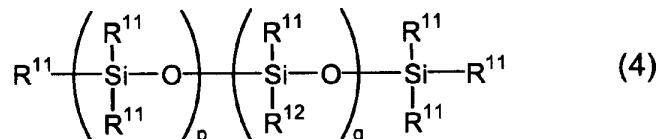
【 0 0 6 2 】

（ラジカル反応性オルガノポリシロキサン）

グラフトポリマーは、下記一般式（4）又は（5）で示されるラジカル反応性オルガノポリシロキサンの存在下、不飽和単量体をラジカル重合することにより製造することができる。

【 0 0 6 3 】

【化 5】



【 0 0 6 4 】

式中、 R^{11} は、それぞれ独立に炭素数 1 以上 22 以下のアルキル基又は炭素数 6 以上 14 以下のアール基を表し、 R^{12} は、ラジカル反応性官能基を有するアルキル基（以下「ラジカル反応性基含有アルキル基」ともいう）を表す。

前記一般式（4）及び（5）中、 R^{11} の好ましい様態は、前記一般式（1）及び（2）中、 R^1 の好ましい様態と同様である。

前記一般式（4）及び（5）中の p 及び q は、それぞれ一般式（1）及び（2）の p 及び q と同義であり、好ましい様態は、それぞれ前記一般式（1）及び（2）中の p 及び q の好ましい様態と同様である。

【 0 0 6 5 】

本発明においてラジカル反応性官能基とは、ラジカルを発生し得る官能基のことをいい、例えば、エチレン性不飽和基、クロロ基やプロモ基等のハロゲノ基、スルファニル基（メルカプト基）等が挙げられる。これらの中では不飽和単量体との反応性、分子量制御の観点からスルファニル基が好ましい。

【 0 0 6 6 】

一般式（4）及び（5）において、 R^{12} で示されるラジカル反応性基含有アルキル基の炭素数は、ラジカル反応性オルガノポリシロキサンの入手の容易性の観点から、好ましく

は2以上、より好ましくは3以上であり、また、グラフトポリマーのエタノール中での分散性の観点から、好ましくは20以下、より好ましくは10以下、更に好ましくは8以下である。

なお、本発明において、ラジカル反応性基含有アルキル基の炭素数には、ラジカル反応性官能基が炭素を有する場合であってもラジカル反応性官能基の炭素数は含まれず、またラジカル反応性基含有アルキル基が前述の1価の基が置換したものであった場合も、該1価の基の炭素数は含まれない。

【0067】

一般式(4)及び(5)において、 R^{12} で示されるラジカル反応性基含有アルキル基は、水酸基、アミノ基、炭素数1以上3以下のアルキルアミノ基、炭素数1以上3以下のジアルキルアミノ基、アミノ基と炭素数2以上4以下の脂肪酸が脱水縮合して得られるアミド基、カルボキシ基及び炭素数1以上3以下のアルキルエステル基から選ばれる1つ以上の1価の基が置換していてもよい。これら置換基の内、ラジカル反応性オルガノポリシロキサン¹⁰の製造時の原料入手の容易さの観点から、アセトアミド基、炭素数1以上3以下のアルキルアミノ基、又はアミノ基が好ましい。

【0068】

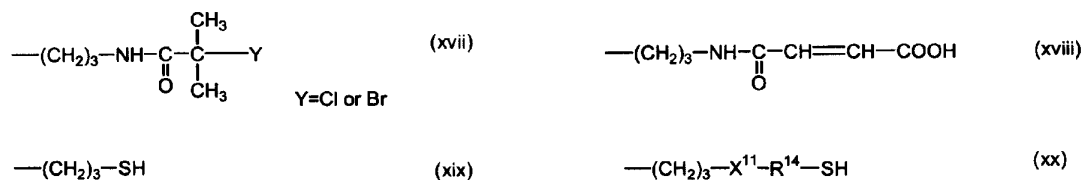
一般式(4)及び(5)において、 R^{12} で示されるラジカル反応性基含有アルキル基は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHCO-$ 、及び $-NR^{13}CO-$ から選ばれる1つ以上の原子又は官能基によって分断されていてもよい。ここで R^{13} は、炭素数1以上3以下のアルキル基である。ラジカル反応性基含有アルキル基が上記原子又は官能基によって分断されている場合は、ラジカル反応性オルガノポリシロキサンの入手性又は製造の容易さの観点から、 $-NHCO-$ によって分断されていることが好ましい。²⁰

【0069】

本発明におけるラジカル反応性基含有アルキル基の具体例としては、下記式(xvii)～(xx)が挙げられ、中でもラジカル反応性オルガノポリシロキサンの製造上、又は入手の容易さの観点から下記式(xix)又は(xx)が好ましい。式(xx)中の X^{11} 及び R^{14} 及びその好ましい様態は、それぞれ前記式(xii)中の X^1 及び R^4 及びその好ましい様態と同様である。

【0070】

【化6】



【0071】

ラジカル反応性オルガノポリシロキサンの重量平均分子量(MWra)は、本発明においては前記MWsiと同一とみなされ、よって、その好ましい様態も前記MWsiの好ましい様態と同様である。⁴⁰

なお、本発明においてMWraは、実施例に記載の測定条件によるGPCで測定し、ポリスチレン換算したものである。

【0072】

ラジカル反応性オルガノポリシロキサンの単位質量あたりに存在するラジカル反応性官能基のモル数は、オルガノポリシロキサングラフトポリマーを含有する毛髪化粧料で毛髪をセットした場合のセット力及びセット後の毛髪形状の保持力の向上の観点から、好ましくは $1/500\text{mol/g}$ 以下、より好ましくは $1/700\text{mol/g}$ 以下、更に好ましくは $1/1000\text{mol/g}$ 以下であり、グラフトポリマーのエタノール中での分散性の観点から、好ましくは $1/10,000\text{mol/g}$ 以上、より好ましくは $1/5000\text{mol/g}$ ⁵⁰

0.1 / g 以上、更に好ましくは 1 / 3000 mol / g 以上である。

【0073】

ラジカル反応性基がスルファニル基であるラジカル反応性オルガノポリシロキサンは市販品としても入手することができ、例えば「KF-2001」（信越化学工業（株）製）等がある。

【0074】

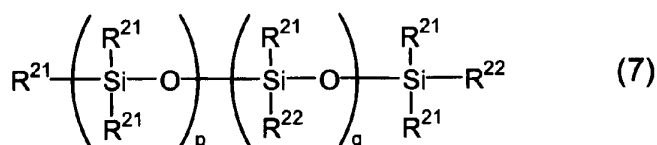
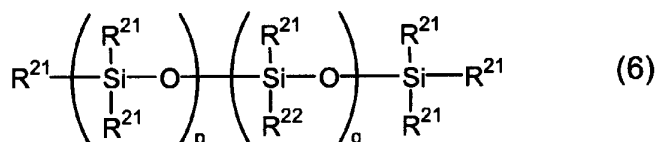
（反応性官能基を有するオルガノポリシロキサン）

またラジカル反応性オルガノポリシロキサンは、下記一般式（6）又は（7）で示される反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンと、ラジカル反応性付与剤とを反応させて得ることもできる。一般式（6）及び（7）で示される反応性官能基を有するオルガノ

10

【0075】

【化7】



20

【0076】

式中、 R^{21} は、それぞれ独立に炭素数1以上22以下のアルキル基又は炭素数6以上14以下のアリアル基を表し、 R^{22} は反応性官能基を有するアルキル基（以下「反応性基含有アルキル基」ともいう）を表す。 p 及び q は、それぞれ一般式（4）及び（5）の p 及び q と同義であり、好ましい様態は、それぞれ前記一般式（4）及び（5）中の p 及び q の好ましい様態と同様である。

一般式（6）及び（7）中の、 R^{21} の好ましい様態は、一般式（4）及び（5）における R^{11} の好ましい様態と同様である。

30

【0077】

本発明において反応性官能基とは、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、又はエポキシ基を言う。

反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンは、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、及びエポキシ基から選ばれる1種以上の置換基を有している。

反応性官能基としては、入手性の観点から、水酸基、アミノ基、又はエポキシ基が好ましく、反応性及び取扱い性の観点から、アミノ基が好ましい。

【0078】

一般式（6）及び（7）において、 R^{22} で示される反応性基含有アルキル基の炭素数は、反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンの入手の容易性の観点から、好ましくは2以上、より好ましくは3以上であり、また、グラフトポリマーのエタノール中での分散性の観点から、好ましくは15以下、より好ましくは10以下、更に好ましくは5以下である。

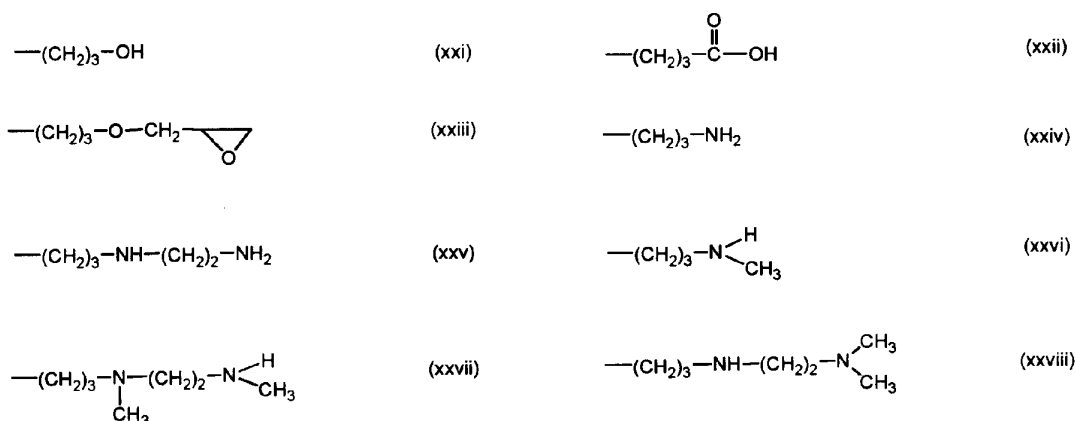
40

【0079】

本発明における反応性基含有アルキル基の具体例としては、下記式（xxi）～（xxviii）が挙げられ、入手性の観点から（xxi）～（xxiv）から選ばれる一種以上が好ましく、反応性の観点から（xxiv）がより好ましい。

【0080】

【化 8】



10

【0081】

反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンの重量平均分子量 (MWsim) は、オルガノポリシロキサングラフトポリマーを含有する毛髪化粧料で毛髪をセットした場合のセット力及びセット後の毛髪形状の保持力の観点から、好ましくは3,000以上、より好ましくは5,000以上、更に好ましくは10,000以上、より更に好ましくは20,000以上であり、また、グラフトポリマーのエタノール中での分散性の観点から、好ましくは200,000以下、より好ましくは100,000以下、更に好ましくは50,000以下、より更に好ましくは40,000以下である。

20

なお、本発明においてMWsimは、実施例に記載の測定条件によるGPCで測定し、ポリスチレン換算したものである。

【0082】

反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンの単位質量あたりに存在する反応性官能基のモル数は、オルガノポリシロキサングラフトポリマーを含有する毛髪化粧料で毛髪をセットした場合のセット力及びセット後の毛髪形状の保持力の向上の観点から、好ましくは1/500mol/g以下、より好ましくは1/700mol/g以下、更に好ましくは1/1,000mol/g以下であり、グラフトポリマーのエタノール中での分散性の観点から、好ましくは1/10,000mol/g以上、より好ましくは1/5,000mol/g以上、更に好ましくは1/3,000mol/g以上である。

30

【0083】

(ラジカル反応性付与剤)

本発明においてラジカル反応性付与剤とは、反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンの反応性官能基と反応して、反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンにラジカル反応性官能基を付加する剤をいう。

【0084】

ラジカル反応性付与剤としては、分子内にラジカル反応性官能基と、前記反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンの反応性官能基と反応可能なカルボキシ基、エステル基、エポキシ基、ヒドロキシ基、及びラクトン類から選ばれる一種以上の官能基とを有する化合物を用いることができ、前記反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンの反応性官能基が、水酸基、アミノ基、又はエポキシ基である場合には、置換基を有していてもよいチオラクトン類を用いることができる。

40

ラジカル反応性付与剤のラジカル反応性官能基及びその好ましい様態は、前記ラジカル反応性オルガノポリシロキサンのラジカル反応性官能基及びその好ましい様態と同様である。中でも、重合時の反応性の観点から、ラジカル反応性付与剤はラジカル反応性官能基として、スルファニル基(メルカプト基)を有しているものが好ましく、例えば、3-メルカプトプロピオン酸等のスルファニル基とカルボキシ基を分子内に有する化合物、 γ -ブチロラクトンチオール等のスルファニル基を有するラクトン類等が挙げられる。また、

50

置換基を有していてもよいチオラクトンとしては、 γ -チオブチロラクトン、N-アセチル-DL-ホモシステインチオラクトン、DL-ホモシステインチオラクトン塩酸塩等が挙げられる。これらの内、ラジカル反応性付与剤としては、反応性オルガノポリシロキサンとの反応性、重合時の反応性の観点からN-アセチル-DL-ホモシステインチオラクトンがより好ましい。

【0085】

ラジカル反応性付与剤の使用量は、反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンの反応性官能基の総量に対し、反応性の観点から、0.8当量以上が好ましく、0.9当量以上がより好ましく、また、反応後の未反応のラジカル反応性付与剤を低減させる観点から、1.2当量以下が好ましく、1.1当量以下がより好ましい。

10

【0086】

(ラジカル反応性オルガノポリシロキサンの製造)

ラジカル反応性付与剤と反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンとの反応では、溶媒を用いてもよい。

溶媒としては水、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン等の芳香族化合物、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。

環境負荷低減の観点から、溶媒は用いないことが好ましい。

20

【0087】

反応温度は、反応性の観点から70℃以上が好ましく、90℃以上がより好ましく、得られるラジカル反応性ポリシロキサンの化学的安定性の観点から、200℃以下が好ましく、150℃以下がより好ましい。

反応時間は、反応を十分に進行させる観点から1時間以上が好ましく、2時間以上がより好ましく、生産性の観点から10時間以下が好ましく、5時間以下がより好ましい。

反応は、得られるラジカル反応性オルガノポリシロキサンの反応性の観点から、反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンの反応性官能基とラジカル反応性付与剤の少なくとも一方の転化率が、80%以上となるまで行うことが好ましく、90%以上となるまで行うことがより好ましい。

30

転化率の測定法は、反応に用いる反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンの反応性官能基、及びラジカル反応性付与剤によって異なるが、いずれも公知の方法によって測定できる。例えば反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンの反応性官能基がアミノ基であり、ラジカル反応性付与剤がチオラクトン類である場合には、アミノ基の転化率は「石油製品全塩基価試験方法(過塩素酸法)」(JIS K 2501)によって求められ、またチオラクトン類の転化率は、液体クロマトグラフ法を用いて求めることができる。

【0088】

(オルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造)

ラジカル反応性オルガノポリシロキサンの存在下、不飽和単量体を重合させる方法は特に限定されず、バルク重合法、溶液重合法、懸濁重合法等を採用しうるが、より均一な組成のオルガノポリシロキサングラフトポリマーを製造するために、溶液重合法が好ましい。

40

原料となる不飽和単量体の使用量は、グラフトポリマーのエタノール中での分散性の観点から、原料となるラジカル反応性オルガノポリシロキサンと原料となる不飽和単量体の総量に対して、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上、更に好ましくは20質量%以上であり、また、オルガノポリシロキサングラフトポリマーを含有する毛髪化粧料で毛髪をセットした後の毛髪の感触の観点から、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下である。

【0089】

不飽和単量体の重合を、溶液重合法で行う場合、用いる溶媒としては、原料であるラジ

50

カル反応性オルガノポリシロキサン、不飽和単量体、及び得られるグラフトポリマーのいずれもが溶解又は均一に分散すれば特に制限はない。

溶媒の具体例としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン等の芳香族化合物、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用してよい。

これらの中で、より均一な側鎖分子量分布を有するグラフトポリマーを得る観点から、水、エタノール、イソプロパノール等の炭素数1以上8以下のアルコール、酢酸エチル、酢酸ブチル等の炭素数2以上8以下のエステル、ジエチルエーテル、及びテトラヒドロフラン等の炭素数2以上8以下のエーテルから選ばれる1種以上の溶媒を用いることが好ましく、毛髪化粧料へのグラフトポリマー製造時の溶媒の持ち込みの観点から、水、エタノール等の炭素数1以上3以下のアルコールから選ばれる1種以上を用いることがより好ましい。

【0090】

溶媒の使用量は、原料であるラジカル反応性オルガノポリシロキサン、不飽和単量体及び得られるオルガノポリシロキサングラフトポリマーのいずれもが溶解又は均一に分散すれば特に制限はないが、製造時の操作の容易性、及び生産性の観点から、製造時に投入するラジカル反応性オルガノポリシロキサン及び不飽和単量体の総質量に対して、好ましくは20質量%以上、より好ましくは40質量%以上、更に好ましくは60質量%以上、より更に好ましくは100質量%以上であり、また、反応性の観点から、好ましくは1000質量%以下、より好ましくは900質量%以下、更に好ましくは400質量%以下、より更に好ましくは300質量%以下である。

【0091】

重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系開始剤、過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾイル等の過酸化系開始剤、過硫酸アンモニウム等の過硫酸系開始剤等が挙げられる。また照射等によりラジカルを発生させることにより重合を開始してもよい。重合開始剤としては、反応性の観点から、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)が好ましい。重合開始剤の使用量は特に制限がないが、得られるグラフトポリマーの重量平均分子量の観点から、投入する不飽和単量体の総質量に対して、好ましくは10質量%以下、より好ましくは1質量%以下であり、また、反応性の観点から、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上である。

【0092】

重合反応時の温度は、用いる重合開始剤、溶媒の種類等により適宜選択できるが、重合反応速度の観点から、好ましくは50℃以上、より好ましくは60℃以上である。また、重合反応に用いる設備負荷低減のため常圧で反応させることが好ましく、溶媒の沸点以下で反応させる観点から、重合反応時の温度は、好ましくは100℃以下、より好ましくは90℃以下である。

【0093】

重合反応は、不飽和単量体の転化率が80%以上になるまで行うことが好ましく、90%以上まで行うことがより好ましい。転化率の上限は100%である。

不飽和単量体の転化率は、ガスクロマトグラフィー分析により求めることができる。具体的な操作については、実施例に記載する。

重合反応時間は通常0.1時間以上60時間以下であり、操作性の観点から、好ましくは0.5時間以上、より好ましくは1時間以上、更に好ましくは2時間以上、より更に好ましくは4時間以上であり、また、生産性の観点から、好ましくは30時間以下、より好ましくは20時間以下、更に好ましくは10時間以下である。重合反応を、原料を滴下や分割添加等、時間をかけて添加する場合、重合反応時間は、原料の添加に要する時間を含

10

20

30

40

50

む。重合反応の時間は、例えば重合反応温度を上げることで短時間化が可能であり、重合温度に応じて変えることができる。

【0094】

原料となるラジカル反応性オルガノポリシロキサン及び不飽和単量体、溶媒、重合開始剤等は一括添加して重合反応を行ってもよいが、組成をコントロールするために、分割添加又は滴下して重合反応を行ってもよい。例えば、(1)ラジカル反応性オルガノポリシロキサン、不飽和単量体、溶媒を混合して加熱し、そこに開始剤を溶解させた溶液を一括あるいは滴下で添加する方法；(2)溶媒を加熱したところに、ラジカル反応性オルガノポリシロキサン、不飽和単量体、開始剤をそれぞれ別々に又は混合させて溶媒に溶解させた溶液を滴下する方法；(3)ラジカル反応性オルガノポリシロキサン、不飽和単量体の一部及び溶媒を混合して加熱し、そこに開始剤及び不飽和単量体の残部を溶解させた溶液を一括あるいは滴下で添加する方法等がある。

10

また重合反応終了後に必要に応じて公知の方法によって精製や未反応の不飽和単量体の低減等を行ってもよい。例えば、重合開始剤を添加して加熱することや膜精製、吸着剤処理等による未反応の不飽和単量体やその他不純物の低減を行ってもよい。

【0095】

<ポリマーB>

本発明におけるポリマーBは、ポリマーAの側鎖を構成する不飽和単量体と同じ不飽和単量体由来の繰り返し単位を90質量%以上含有するポリマーである。

前記ポリマーBは、前記オルガノポリシロキサングラフトポリマー(ポリマーA)の製造時に副生成物としてその一部が製造されるが、本発明においては、ポリマーAとは別に前記ポリマーBの条件を満たすポリマーを製造し、ポリマーBとして用いることが好ましい。

20

なお、本発明においては、ポリマーAの製造時に副生成物として製造されるポリマーBを「ポリマーBI」とし、ポリマーAとは別に製造したポリマーBを「ポリマーBII」とする。

【0096】

[ポリマーBI]

ポリマーBIは、前述のとおり、ポリマーAの製造時に副生成物として製造されるポリマーである。

30

ポリマーBI中、ポリマーAの側鎖を構成する不飽和単量体の含有量は、ポリマーAとの相溶性を向上させる観点から、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、更に好ましくは実質的に100質量%、より更に好ましくは100質量%である。

なお、ポリマーBIの好ましい態様は、ポリマーAの側鎖を構成する不飽和単量体と同様である。

【0097】

<ポリマー混合物C>

前述のとおりポリマー混合物Cは、ポリマーAとポリマーAの製造過程で得られるポリマーBIとを含むものである。本発明のポリマー組成物は、このポリマー混合物Cと必要に応じて溶媒を混合したものであってもよく、ポリマー混合物Cに対して、後述のポリマーBII、更に必要に応じて溶媒を混合したものであってもよい。

40

前記ポリマー混合物C中におけるポリマーAの含有量は、ポリマー組成物の製造時の混合比率の決定のしやすさの観点から、好ましくは70質量%以上、より好ましくは72質量%以上、更に好ましくは80質量%以上、より更に好ましくは90質量%以上であり、また、反応制御の容易さの観点から、好ましくは99.5質量%以下、より好ましくは99.0質量%以下である。

【0098】

前記ポリマー混合物C中のポリマーBIに対するポリマーAの質量比[ポリマーA/ポリマーBI]は、ポリマー組成物の製造時の混合比率の決定のしやすさの観点から、好ましくは2.3以上、より好ましくは3.0以上、更に好ましくは9.0以上、より更に好

50

ましくは20以上、より更に好ましくは40以上、より更に好ましくは60以上であり、また、反応制御の容易さの観点から、好ましくは200以下、より好ましくは100以下、更に好ましくは80以下、より更に好ましくは70以下である。

なお、ポリマー混合物C中のポリマーB Iの含有量は、ラジカル重合性オルガノポリシロキサン及び不飽和単量体の先仕込み割合、滴下速度を変化させることによって調整することができる。

【0099】

〔ポリマーB II〕

ポリマーB IIは、前述のとおりポリマーAの製造とは別に製造されるポリマーである。

ポリマーB II中、ポリマーAの側鎖を構成する不飽和単量体の含有量は、ポリマーAとの相溶性を向上させる観点から、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、更に好ましくは実質的に100質量%、より更に好ましくは100質量%である。

ポリマーB IIは、前述のとおりポリマーAの側鎖を構成する不飽和単量体と同じ不飽和単量体を90質量%以上含有するポリマーであるため、ポリマーB IIの好ましい態様は、ポリマーAの側鎖を構成する不飽和単量体と同様である。

【0100】

〔ポリマーB IIの製造方法〕

ポリマーB IIの製造方法は特に限定されず、バルク重合法、溶液重合法、懸濁重合法等を採用しうが、特に溶液重合法が好ましい。

原料となる不飽和単量体の重合を、溶液重合法で行う場合、用いる溶媒としては、不飽和単量体、及び得られるポリマーB IIのいずれもが溶解又は均一に分散すれば特に制限はない。

溶媒の具体例としては、オルガノポリシロキサングラフトポリマー製造時の溶媒と同じものが挙げられる。

これらの中で、より均一な組成を有するポリマーB IIを得る観点から、水、エタノール、イソプロパノール等の炭素数1以上8以下のアルコール、酢酸エチル、酢酸ブチル等の炭素数2以上8以下のエステル、ジエチルエーテル、及びテトラヒドロフラン等の炭素数2以上8以下のエーテルから選ばれる1種以上の溶媒を用いることが好ましく、ポリマー組成物を毛髪化粧料用途等に用いる場合、化粧品製品へのポリマーB II製造時の溶媒の持ち込みの観点から水、エタノール等の炭素数1以上3以下のアルコールから選ばれる1種以上を用いることがより好ましい。

【0101】

溶媒の使用量は、不飽和単量体及び得られるポリマーB IIのいずれもが溶解又は均一に分散すれば特に制限はないが、製造時の操作の容易性、及び生産性の観点から、不飽和単量体の総質量に対して、好ましくは50質量%以上、より好ましくは100質量%以上、更に好ましくは150質量%以上、より更に好ましくは200質量%以上であり、また、反応性の観点から、好ましくは1,500質量%以下、より好ましくは1,000質量%以下、更に好ましくは500質量%以下、より更に好ましくは300質量%以下である。

【0102】

重合開始剤の種類、量の好ましい態様は、オルガノポリシロキサングラフトポリマー製造時の重合開始剤の好ましい態様と同じである。

重合反応時の温度及び反応時間の好ましい態様は、オルガノポリシロキサングラフトポリマー製造時の好ましい態様と同じである。

【0103】

重合反応は、不飽和単量体の転化率が80%以上になるまで行うことが好ましく、90%以上まで行うことがより好ましい。転化率の上限は100%である。

不飽和単量体の転化率は、ガスクロマトグラフィー分析により求めることができる。具体的な操作については、実施例に記載する。

【0104】

原料となる不飽和単量体、溶媒、重合開始剤等は一括添加して重合反応を行ってもよい

10

20

30

40

50

が、組成をコントロールするために、分割添加又は滴下して重合反応を行ってもよい。例えば、(1)不飽和単量体、溶媒を混合して加熱し、そこに開始剤を溶解させた溶液を一括あるいは滴下で添加する方法；(2)溶媒を加熱したところに、不飽和単量体、開始剤をそれぞれ別々に又は混合させて溶媒に溶解させた溶液を滴下する方法；(3)不飽和単量体の一部及び溶媒を混合して加熱し、そこに開始剤及び不飽和単量体の残部を溶解させた溶液を一括あるいは滴下で添加する方法等がある。

また重合反応終了後に必要に応じて公知の方法によって精製や未反応の不飽和単量体の低減等を行ってもよい。例えば、重合開始剤を添加して加熱することや膜精製、吸着剤処理等による未反応の不飽和単量体やその他不純物の低減を行ってもよい。

【0105】

10

ポリマーBIIは、取り扱い性の観点から溶液であることが好ましい。溶媒としては、溶媒として水、C1～C3の直鎖若しくは分岐鎖の飽和若しくは不飽和アルコールから選ばれる1種以上を含有させることができる。中でも、毛髪化粧料へのポリマーBII製造時の溶媒の持ち込みの観点から、溶媒としては、水、エタノール、及びイソプロパノールから選ばれる1種以上が好ましく、水、エタノールから選ばれる1種以上が特に好ましい。

溶液中におけるポリマーBIIの含有量は、毛髪化粧料を調製する際の操作性の観点から、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは20質量%以上、より更に好ましくは25質量%以上であり、また、ポリマーBIIの溶解性の観点から、好ましくは50質量%以下、より好ましくは45質量%以下である。

【0106】

20

ポリマーBの重量平均分子量は、オルガノポリシロキサングラフトポリマーを含有する毛髪化粧料で毛髪をセットした場合のセット力及びセット後の毛髪形状の保持力の観点から、好ましくは2,000以上、より好ましくは5,000以上、更に好ましくは10,000以上、より更に好ましくは15,000以上であり、また、好ましくは100,000以下、より好ましくは50,000以下、更に好ましくは40,000以下、より更に好ましくは35,000以下である。

なお、ポリマーBの重量平均分子量は、後述の実施例に記載の方法により測定することができる。

【0107】

<ポリマー組成物の組成>

30

本発明のポリマー組成物は、前述のポリマーA及びポリマーBを含有するものである。

ポリマー組成物中のポリマーA及びポリマーBの含有量は、毛髪化粧料を調製する際の操作性の観点から、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは2質量%以上、より更に好ましくは3質量%以上、より更に好ましくは4質量%以上であり、また、ポリマーAの溶解性の観点から、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは20質量%以下、より更に好ましくは10質量%以下、より更に好ましくは8質量%以下、より更に好ましくは6質量%以下である。

【0108】

本発明のポリマー組成物において、ポリマーA及びポリマーBの合計に対するオルガノポリシロキサセグメントの含有量は、毛髪の感触から、30質量%以上、好ましくは40質量%以上、より好ましくは45質量%以上、更に好ましくは50質量%以上であり、また、グラフトポリマーのエタノール中での分散性を向上させる観点から、70質量%未満、好ましくは65質量%以下、より好ましくは60質量%以下、更に好ましくは55質量%以下である。

40

【0109】

ポリマー組成物中のポリマーBに対するポリマーAの質量比[ポリマーA/ポリマーB]は、毛髪化粧料のセット力、セット後の毛髪形状の持続性の観点から、好ましくは0.6以上、より好ましくは1.0以上、更に好ましくは1.5以上、より更に好ましくは2.0以上であり、また、毛髪をセットした後の毛髪の感触の観点から、好ましくは30以下、より好ましくは10以下、更に好ましくは6以下、より更に好ましくは4.5以下、

50

より更に好ましくは4.0以下、より更に好ましくは3.5以下である。

【0110】

本発明のポリマー組成物は、取り扱い性の観点から溶液であることが好ましい。溶媒としては、水、C1～C3の直鎖若しくは分岐鎖の飽和若しくは不飽和アルコールから選ばれる1種以上を含有させることができる。中でも、毛髪化粧料への溶媒の持ち込みの観点から、溶媒としては、水、エタノール、及びイソプロパノールから選ばれる1種以上が好ましく、水、エタノールから選ばれる1種以上が特に好ましい。

ポリマー組成物中における溶媒の含有量は、ポリマー組成物の溶解性の観点から、好ましくは50質量%以上、より好ましくは55質量%以上、更に好ましくは58質量%以下であり、また、毛髪化粧料を調製する際の操作性の観点から、好ましくは99.5質量%以下、より好ましくは99質量%以下、更に好ましくは90質量%以下、より更に好ましくは80質量%以下、より更に好ましくは70質量%以下である。

【0111】

[毛髪化粧料]

<ポリマー組成物(成分(A))>

本発明の毛髪化粧料は、本発明のポリマー組成物(以下「成分(A)」ともいう)を含有する。これにより、柔軟な感触と、手指を髪に通してもヘアスタイルが崩れないセット特性と、より自然な仕上がりが得られる。

【0112】

成分(A)の含有量は、本発明の毛髪化粧料の毛髪のセット力及びセット後の毛髪形状の保持力、グラフトポリマーのエタノール中での分散性の観点から、毛髪化粧料の全質量基準(但し、毛髪化粧料がスプレータイプであって、噴射剤を含有する場合は、全質量には噴射剤の質量は含まれない。以下、同様である。)で、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上、より更に好ましくは0.5質量%以上であり、また、好ましくは50質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは20質量%以下、より更に好ましくは10質量%以下である。

【0113】

ポリマーAの含有量は、毛髪化粧料の全質量基準で、毛髪化粧料のセット力、セット後の毛髪形状の持続性の観点から、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは2質量%以上、より更に好ましくは3質量%以上であり、また、毛髪をセットした後の毛髪の感触の観点、ポリマーAの溶解性の観点及び経済性の観点から、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下、更に好ましくは6質量%以下、より更に好ましくは5質量%以下である。

【0114】

ポリマーBの含有量は、毛髪化粧料の全質量基準で、毛髪化粧料のセット力、セット後の毛髪形状の持続性の観点から、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上、より更に好ましくは0.7質量%以上であり、また、毛髪をセットした後の毛髪の感触の観点及び経済性の観点から、好ましくは8質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは3質量%以下、より更に好ましくは2質量%以下である。

【0115】

ポリマーA及びポリマーBの含有量は、毛髪化粧料の全質量基準で、毛髪化粧料のセット力、セット後の毛髪形状の持続性の観点から、毛髪化粧料のセット力、セット後の毛髪形状の持続性の観点から、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは2質量%以上、より更に好ましくは3質量%以上、より更に好ましくは4質量%以上であり、また、毛髪をセットした後の毛髪の感触の観点及び経済性の観点から、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは8質量%以下、より更に好ましくは7質量%以下、より更に好ましくは6質量%以下である。

【0116】

< 溶媒 >

その他、本発明の毛髪化粧料においては、毛髪のセット力、使用感の良さ、毛髪化粧料を調製する際の操作性の観点から、溶媒として水、炭素数 1 以上 3 以下の直鎖若しくは分岐鎖の飽和若しくは不飽和アルコールから選ばれる 1 種以上を含有させることができる。中でも、溶媒としては、水、エタノール、及びイソプロパノールから選ばれる 1 種以上が好ましく、水、エタノールから選ばれる 1 種以上が特に好ましい。

【 0 1 1 7 】

本発明の毛髪化粧料は、ブタノール、イソブタノール、N - メチルピロリドン、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等の有機溶剤；コンディショニング成分；界面活性剤；多価アルコール；ジंकピリチオン、オクトピロックス等の抗フケ剤；ビタミン剤；トリクロサン、トリクロロカルバン等の殺菌剤；グリチルリチン酸ジカリウム、酢酸トコフェロール等の抗炎症剤；メチルパラベン、ブチルパラベン等の防腐剤；キレート剤；パンテノール等の保湿剤；染料、顔料等の着色剤；ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ポリエチレングリコール、粘土鉱物等の粘度調整剤；有機酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の pH 調整剤；植物エキス類；パール化剤；香料；色素；紫外線吸収剤；酸化防止剤等の成分を含有してもよい。

【 0 1 1 8 】

本発明の毛髪化粧料は、本発明のポリマー組成物、溶媒、必要に応じてその他の成分を混合することにより得られる。ポリマー組成物を混合する代わりに、ポリマー混合物 C 及びポリマー B II をそれぞれ混合してもよい。

また、本発明のポリマー組成物をそのまま毛髪化粧料として用いてもよい。

【 0 1 1 9 】

< 毛髪化粧料の形態 >

本発明で使用する毛髪化粧料は、常法に従い各種剤型に調製することができ、例えば、ミスト、ローション、トニック等の液状組成物だけでなく、ゲル状、ペースト状、クリーム状、ワックス状等の半固形状組成物とすることができる。

【 0 1 2 0 】

また、本発明の毛髪化粧料は、噴射剤を含有させてエアゾール型毛髪化粧料としてもよい。噴射剤としては、通常エアゾール型化粧料に用いられているものであれば特に限定されるものではなく、例えば、プロパン、ブタン又はそれらの混合物（液化石油ガスを含む）等の低級飽和炭化水素、ジメチルエーテル等のエーテル類、窒素ガス、炭酸ガス、亜酸化窒素ガス等を使用することができる。これらは単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

噴射剤の含有量は、本発明の毛髪化粧料中、好ましくは 0 . 0 1 質量 % 以上、より好ましくは 1 0 質量 % 以上であり、また、好ましくは 1 0 0 質量 % 以下、より好ましくは 4 0 質量 % 以下である。

【 0 1 2 1 】

さらに、本発明の毛髪化粧料は、成分 (A) のオルガノポリシロキサンを含有する組成物を泡吐出容器に充填することにより、ノンエアゾール型毛髪化粧料とすることができる。泡吐出容器としては、組成物を空気と混合し、泡状態として吐出させるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、軟質容器の胴部を手指で押圧することにより使用するスクイズフォーマー、ポンプ機構を備えたキャップの頭を手指で押圧することにより使用されるポンプフォーマー、トリガータイプ等が挙げられる。

【 0 1 2 2 】

このような毛髪化粧料は、ヘアスタイリング剤、ヘアコンディショニング剤等として用いるのが好ましく、その剤型としては、ポンプスプレー、エアゾールスプレー、ポンプフォーム、エアゾールフォーム、ジェル、ローション、ミスト、クリーム等が好ましい。中でも、ポンプスプレー、ポンプフォーム、エアゾールフォームがより好ましい。

【 実施例 】

【 0 1 2 3 】

<反応性官能基を有するオルガノポリシロキサン、及びラジカル反応性オルガノポリシロキサンの重量平均分子量 (MW_{sim}、MW_{ra}) のGPC測定条件>

カラム : K-804L (東ソー株式会社製) 2つを直列につないで使用する

溶離液 : 1 mMジメチルドデシルアミン/クロロホルム溶液

流量 : 1.0 mL/min

カラム温度 : 40

検出器 : RI

サンプル濃度及びサンプル量 : 5 mg/mL、500 µL

上記条件を用い、ポリスチレン換算で、反応性官能基を有するオルガノポリシロキサン、又はラジカル反応性オルガノポリシロキサンそれぞれの重量平均分子量を測定した。

10

【0124】

<オルガノポリシロキサングラフトポリマー (ポリマーA)、及び不飽和単量体由来の重合体 (ポリマーBII-1~3) の重量平均分子量 (MW_A、MW_{BII}) のGPC測定条件>

カラム : -M (東ソー株式会社製) 2つを直列につないで使用する

溶離液 : 50 mM LiBr / 1 質量% 酢酸 / エタノール / 水 (8 / 2) 混合溶液

流量 : 1.0 mL/min

カラム温度 : 40

検出器 : RI

サンプル濃度及びサンプル量 : 5 mg/mL、500 µL

上記条件を用い、ポリエチレンオキサイド換算で、ポリマーA、又はポリマーBII-1~3それぞれの重量平均分子量を測定した。

20

【0125】

<製造例10の不飽和単量体由来の重合体 (ポリマーBII-4) の重量平均分子量 (MW_{BII}) のGPC測定条件>

カラム : -M (東ソー株式会社製) 2つを直列につないで使用する

溶離液 : 50 mM LiBr / 60 mM 燐酸 / DMF 溶液

流量 : 1.0 mL/min

カラム温度 : 40

検出器 : RI

サンプル濃度及びサンプル量 : 5 mg/mL、500 µL

上記条件を用い、ポリエチレンオキサイド換算で、ポリマーBII-4の重量平均分子量を測定した。

30

【0126】

<側鎖一級アミノプロピル変性オルガノポリシロキサン (反応性官能基を有するオルガノポリシロキサン) から合成したスルファニル基変性オルガノポリシロキサン (ラジカル反応性オルガノポリシロキサン) の単位質量当たりのスルファニル基のモル数の算出>

側鎖一級アミノプロピル変性オルガノポリシロキサン (反応性官能基を有するオルガノポリシロキサン)、及び側鎖一級アミノプロピル変性オルガノポリシロキサンとN-アセチル-DL-ホモシステインチオラクトン (ラジカル反応性付与剤) との反応により得られたスルファニル基変性オルガノポリシロキサン (ラジカル反応性オルガノポリシロキサン) を含む混合物のアミノ基量を測定することにより、反応により消費されたアミノ基量を測定した。アミノ基量の測定は、ASTM D 2073に準拠した方法で行った。具体的には、フラスコに試料 (ラジカル反応性オルガノポリシロキサン) を約10 gはかりとり、エタノールを50 mL加えて攪拌し、電位差滴定装置を用いて0.2 mol/Lのエタノール性塩酸溶液で滴定し、同時にブランク試験を行って補正して測定した。

40

アミノ基量の測定結果から、まずアミノ基の転化率; (%) を下記式 (IV) により求めた。

【0127】

$$(\%) = [1 - [a_1 \times (f + g) / (a_0 \times f)]] \times 100 \quad (IV)$$

上式中、 a_0 、 a_1 は、それぞれ側鎖一級アミノプロピル変性オルガノポリシロキサンの

50

単位質量当たりのアミノ基のモル数、及びラジカル反応性付与剤との反応後の反応混合物中の単位質量当たりのアミノ基のモル数を表し、 f は側鎖一級アミノプロピルオルガノポリシロキサン仕込み総質量、 g はラジカル反応性付与剤仕込み総質量を示す。

反応後のラジカル反応性オルガノポリシロキサン上には、反応により消費されたアミノ基と同数のスルファニル基が生成したと見なして、下記計算式(V)から、スルファニル基変性オルガノポリシロキサンの単位質量当たりのスルファニル基のモル数(S)を算出した。

【0128】

$$S(\text{mol/g}) = (a_0 \times f \times \quad / 100) / [f + (a_0 \times f \times \quad / 100) \times h] \quad (V)$$

上式中、 a_0 、 a_1 、 f 、 g は、それぞれ上記式(IV)中の a_0 、 a_1 、 f 、 g と同じ意味を示し、 h はラジカル反応性付与剤の分子量を表す。

10

【0129】

<スルファニル基(メルカプト基)の残存率の測定方法>

10 mLのスクリー管に、オルガノポリシロキサングラフトポリマーの40質量%エタノール溶液を0.6 g、N-メチルマレイミド(シグマアルドリッチ製)の10質量%エタノール溶液を0.15 g、エタノールを0.55 g入れ、室温で2時間攪拌した。攪拌終了後、エタノール1 gを加え、その溶液をガスクロマトグラフィーにて分析し、N-メチルマレイミド量を定量した。N-メチルマレイミドの消費率からスルファニル基の残存量を算出し、この値とスルファニル基変性オルガノポリシロキサンの単位質量当たりのスルファニル基のモル数から、スルファニル基の残存率を算出した。

20

【0130】

<ポリマーAのグラフト点間分子量の算出>

原料に用いたスルファニル基変性オルガノポリシロキサンの単位質量当たりのスルファニル基のモル数及び前記<スルファニル基の残存率の測定方法>で得られたスルファニル基の残存率から、グラフト点間分子量を算出した。

【0131】

<ポリマー混合物Cにおける、オルガノポリシロキサングラフトポリマーに結合していない不飽和単量体由来の重合体(ポリマーBI)の含有量の測定方法>

ラジカル反応性オルガノポリシロキサンの存在下、不飽和単量体をラジカル重合させる graft-from法を用いた場合、ポリマーAの他に、オルガノポリシロキサングラフトポリマーに結合していない不飽和単量体由来の重合体(ポリマーBI)が生成する。重合反応終了後、溶媒を除去した後のポリマー混合物Cにおける該不飽和単量体由来の重合体の含有量(質量%)を液体クロマトグラフィにより測定した。測定条件を以下に示す。ピークトップの位置が28.5~29.0分であるピークがポリマーBIであり、予め別に合成した同じ組成のポリマーを標準として検量線を作成し、サンプル中のポリマーBIの含有量を算出した。

30

【0132】

(液体クロマトグラフィの測定条件)

検出器 : 紫外吸光光度計(測定波長: 230 nm)

カラム : ODSカラム(一般財団法人 化学物質評価研究機構製、商品名: L-column ODS、サイズ: 4.6 x 150 mm、5 μm)

40

カラム温度: 30 付近の一定温度

移動相A : 2%リン酸水溶液、移動相B : 2%リン酸エタノール溶液

グラジエント条件:

開始から7分未満は移動相Bの濃度を15質量%とした。

7分以降20分未満は移動相Bの濃度を30質量%とした。

20分以降35分までは移動相Bの濃度を100質量%とした。

流速 : 0.5 mL/min

サンプル濃度とサンプル量: 1~2 mg/mL 10.0 μL

【0133】

50

< ポリマー A 中におけるオルガノポリシロキサンセグメントの含有量 >

ポリマー A 中におけるオルガノポリシロキサンセグメントの含有量は、「ポリマー混合物 C の製造時に投入されるラジカル反応性オルガノポリシロキサンの総質量 (a) 」と、{ (a) 及び「ポリマー混合物 C の製造時に投入される不飽和単量体の総質量 (b 1) 」の総和から「ポリマー混合物 C の製造時に生成するオルガノポリシロキサンに結合していない不飽和単量体由来の重合体 (ポリマー B I) の総質量 (c) 」を差し引いた値 } との比と同一であるとみなし、 $a / (a + b 1 - c)$ より求める。

【 0 1 3 4 】

< ポリマー A 及びポリマー B の合計の含有量中のオルガノポリシロキサンセグメントの含有量 >

10

ポリマー A 及びポリマー B の合計の含有量中のオルガノポリシロキサンセグメントの含有量は、上記 a と、a、b 1 及び「ポリマー B II の製造時に投入される不飽和単量体の総質量 (b 2) 」の合計質量との比 $(a / (a + b 1 + b 2))$ より求める。

【 0 1 3 5 】

< ポリマー A 及びポリマー B II 製造における不飽和単量体の転化率測定方法 >

重合反応時の不飽和単量体の転化率はガスクロマトグラフィーを用い、以下の条件で未反応の不飽和単量体を測定し、転化率を算出した。

(ガスクロマトグラフィーの測定条件)

カラム : S U P E L C O P T A - 5

(S i g m a - A l d r i c h 製、 $30\text{ m} \times 250\text{ }\mu\text{m} \times 0.5\text{ }\mu\text{m}$)

20

モード : スプリットレスモード

注入口温度 : 250

オープン : 40 ~ 280

検出器 : F I D

検出器温度 : 300

サンプル : 50 mg / g エタノール溶液、 $1.0\text{ }\mu\text{L}$

【 0 1 3 6 】

< 実施例、及び比較例で使用した不飽和単量体のホモポリマーのガラス転移温度 >

N , N - ジメチルアクリルアミド : 80

N - t - ブチルアクリルアミド : 125

30

N , N - ジメチルアミノプロピルアクリルアミド : 134

メタクリル酸 : 228

【 0 1 3 7 】

製造例 1

< ラジカル反応性オルガノポリシロキサン R 1 の製造 >

還流冷却管、温度計、窒素導入管、攪拌装置を取り付けたセパラブルフラスコに反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンとして、側鎖一級アミノプロピル変性オルガノポリシロキサン (重量平均分子量 25,000、単位質量当たりのアミノ基のモル数 ; $1 / 2078\text{ mol} / \text{g}$ 、東レ・ダウコーニング社製) を 100 g、N - アセチル - D L - ホモシステインチオラク톤を 8 g 仕込んだ。窒素雰囲気下で、100 に昇温し、3時間攪拌し、スルファニル基を有するラジカル反応性オルガノポリシロキサン R 1 を合成した。電位差滴定測定によりアミノ基の残存量を測定したところ、原料とした側鎖一級アミノプロピル変性オルガノポリシロキサンのアミノ基の 98.4 % が N - アセチル - D L - ホモシステインチオラク톤と反応していた (アミノ基転化率 98.4 %)。したがってラジカル反応性オルガノポリシロキサン R 1 の単位質量当たりのスルファニル基のモル数は $1 / 2271\text{ mol} / \text{g}$ である。GPC 測定により求めたラジカル反応性オルガノポリシロキサン R 1 の重量平均分子量は、25,000 であった。

40

【 0 1 3 8 】

製造例 2

< ラジカル反応性オルガノポリシロキサン R 2 の製造 >

50

還流冷却管、温度計、窒素導入管、攪拌装置を取り付けたセパラブルフラスコに反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンとして、側鎖一級アミノプロピル変性オルガノポリシロキサン（重量平均分子量 31,000、単位質量当たりのアミノ基のモル数；1/3820 mol/g、信越化学工業社製）を 200 g、N - アセチル - DL - ホモシステインチオラク톤を 8.34 g 仕込んだ。窒素雰囲気下で、100 に昇温し、3 時間攪拌し、スルファニル基を有するラジカル反応性オルガノポリシロキサン R 2 を合成した。電位差滴定測定によりアミノ基の残存量を測定したところ、原料とした側鎖一級アミノイソプロピル変性オルガノポリシロキサンのアミノ基の 99.3 % が N - アセチル - DL - ホモシステインチオラク톤と反応していた（アミノ基転化率 99.3 %）。したがってラジカル反応性オルガノポリシロキサン R 2 の単位質量当たりのスルファニル基のモル数は 1/4006 mol/g である。GPC 測定により求めたラジカル反応性オルガノポリシロキサン R 2 の重量平均分子量は、31,000 であった。

【0139】

【表 1】

表 1

製造例		1	2
側鎖一級アミノプロピル変性 オルガノポリシロキサン	重量平均分子量 MWsim	25000	31000
	アミノ基のモル数 ¹⁾ (mol/g)	1/2078	1/3820
反応によるアミノ基転化率(%)		98.4	99.3
ラジカル反応性 オルガノポリシロキサン	名称	R1	R2
	重量平均分子量 MWra	25000	31000
	スルファニル基のモル数 ²⁾ (mol/g)	1/2271	1/4006

1) 側鎖一級オルガノポリシロキサンの単位質量当たり

2) ラジカル反応性オルガノポリシロキサンの単位質量当たり

【0140】

製造例 3

< ポリマー A 1 及びポリマー B I - 1 を含有するポリマー混合物 C 1 の製造 >

還流冷却器、温度計、窒素導入管、攪拌装置を取り付けたセパラブルフラスコにエタノール 16.45 g、ジメチルアクリルアミド 2.49 g、t - ブチルアクリルアミド 0.62 g を仕込んだ。上記混合液を窒素雰囲気下 80 の還流下で攪拌しながら、下記溶液 (a) 及び溶液 (b) をそれぞれ別の滴下ポートに入れ、同時に約 1 時間かけて滴下した。

溶液 (a) : ジメチルアクリルアミド 9.96 g、t - ブチルアクリルアミド 2.50 g、エタノール 30.5 g を混合した溶液。

溶液 (b) : 上記製造例 1 にて合成したラジカル反応性オルガノポリシロキサン R 1 43.19 g、2,2' - アゾビス (2,4 - ジメチルバレロニトリル) (和光純薬工業株式会社製、アゾ系重合開始剤「V - 65 B」) 0.0038 g、エタノール 30.2 g を混合した溶液。

【0141】

滴下終了後、V - 65 B を 0.0114 g、エタノールを 11.1 g の混合液を 1 時間かけて滴下し、更に 1 時間攪拌したのち冷却した。反応時間は計 3 時間である。得られた溶液は、オルガノポリシロキサングラフトポリマーであるポリマー A 1 を含むポリマー混合物 C 1 を固形分として 40 質量 % 含むエタノール溶液であった。スルファニル基の残存率を測定したところ、0 % であった。また、GC 測定により求めた転化率はジメチルアクリルアミド、t - ブチルアクリルアミドそれぞれ 99.5 %、99.6 % であった。

得られたポリマー混合物 C 1 中における、オルガノポリシロキサングラフトポリマーに結合していない不飽和単量体由来の重合体 (ポリマー B I - 1) の含有量を測定したとこ

ろ、1.5質量%であった。すなわち、得られたポリマー溶液D1は、ポリマーA1を39.4質量%及びポリマーBI-1を0.6質量%含有する。

ポリマーA1中のオルガノポリシロキサンセグメントの含有量は、76質量%であった。また、ポリマーA1の重量平均分子量(MWt)は50,000であった。

【0142】

製造例4

<ポリマーA2及びポリマーBI-2を含有するポリマー混合物C2の製造>

還流冷却器、温度計、窒素導入管、攪拌装置を取り付けたセパラブルフラスコにエタノール7.26gを仕込んだ。エタノールを窒素雰囲気下80℃の還流下で攪拌しながら、下記溶液(a)及び溶液(b)をそれぞれ別の滴下ポートに入れ、溶液(a)は80分かけて、溶液(b)は60分かけて滴下した。溶液(b)の滴下終了直後から溶液(c)を30分かけて滴下した。

溶液(a)：ジメチルアクリルアミド18.68g、t-ブチルアクリルアミド4.67g、エタノール35.23gを混合した溶液。

溶液(b)：上記製造例1にて合成したラジカル反応性オルガノポリシロキサンRI27.00g、V-65B0.0099g、エタノール9.83gを混合した溶液。

溶液(c)：V-65B0.0049g、エタノール4.92gを混合した溶液。

【0143】

全ての溶液を滴下終了後、反応混合物を80℃の還流下で1時間攪拌したのち冷却した。得られた溶液は、オルガノポリシロキサングラフトポリマーであるポリマーA2を含むポリマー混合物C2を固形分として40質量%含むエタノール溶液であった。上記方法でスルファニル基の残存率を測定したところ、0%であった。また、GC測定により求めた転化率はジメチルアクリルアミド、t-ブチルアクリルアミドそれぞれ98.7%、99.2%であった。

得られたポリマー混合物C2中における、オルガノポリシロキサングラフトポリマーに結合していない不飽和単量体由来の重合体(ポリマーBI-2)の含有量を測定したところ、25.2質量%であった。すなわち、得られたポリマー溶液D2は、ポリマーA2を30.0質量%及びポリマーBI-2を10.0質量%含有する。

ポリマーA2中のオルガノポリシロキサンセグメントの含有量は、72質量%であった。また、ポリマーA2の重量平均分子量(MWt)は53,000であった。

【0144】

製造例5

<ポリマーA3及びポリマーBI-3を含有するポリマー混合物C3の製造>

還流冷却器、温度計、窒素導入管、攪拌装置を取り付けたセパラブルフラスコにエタノール13.17g、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド0.94g、t-ブチルアクリルアミド2.19gを仕込んだ。上記混合液を窒素雰囲気下80℃の還流下で攪拌しながら、下記溶液(a)及び溶液(b)をそれぞれ別の滴下ポートに入れ、同時に溶液(a)を約40分、溶液(b)を約1時間かけて滴下した。

溶液(a)：ジメチルアミノプロピルアクリルアミド1.87g、t-ブチルアクリルアミド4.37g、エタノール9.51gを混合した溶液。

溶液(b)：上記製造例2にて合成したラジカル反応性オルガノポリシロキサンR246.7g、V-65B0.0077g、エタノール50.4gを混合した溶液。

【0145】

滴下終了後、V-65Bを0.023g、エタノールを11.1gの混合液を約1時間かけて滴下し、更に1時間攪拌したのち冷却した。反応時間は計3時間である。得られた溶液は、オルガノポリシロキサングラフトポリマーであるポリマーA3を含むポリマー混合物C3を固形分として40質量%含むエタノール溶液であった。スルファニル基の残存率を測定したところ、4.2%であった。また、GC測定により求めた転化率はジメチルアミノプロピルアクリルアミド、t-ブチルアクリルアミドそれぞれ99.4%、98.2%であった。

得られたポリマー混合物 C 3 中における、オルガノポリシロキサングラフトポリマーに結合していない不飽和単量体由来の重合体（ポリマー B I - 3）の含有量は、上記液体クロマトグラフィ法で直接測定することができない。製造例 5 のポリマー混合物 C 3 は、製造例 3 のポリマー混合物 C 1 と製造方法が同一であるため、ポリマー混合物 C 3 中のポリマー B I - 3 の含有量は、ポリマー混合物 C 1 中のポリマー B I - 1 の含有量と同一であると仮定し、1.5 質量%とした。すなわち、得られたポリマー溶液 D 3 は、ポリマー A 3 を 39.4 質量% 及びポリマー B I - 3 を 0.6 質量% 含有する。

【0146】

製造例 6

< ポリマー A 4 及びポリマー B I - 4 を含有するポリマー混合物 C 4 の製造 >

10

還流冷却器、温度計、窒素導入管、攪拌装置を取り付けたセパラブルフラスコにエタノール 12.6 g、メタクリル酸 0.93 g、t - ブチルアクリルアミド 1.87 g を仕込んだ。上記混合液を窒素雰囲気下 80 の還流下で攪拌しながら、下記溶液（a）及び溶液（b）をそれぞれ別の滴下ポートに入れ、同時に溶液（a）を約 45 分、溶液（b）を約 1 時間かけて滴下した。

溶液（a）：メタクリル酸 1.87 g、t - ブチルアクリルアミド 3.74 g、エタノール 8.65 g を混合した溶液。

溶液（b）：上記製造例 2 にて合成したラジカル反応性オルガノポリシロキサン R 2 46.7 g、V - 65 B 0.0060 g、エタノール 3.69 g を混合した溶液。

【0147】

20

滴下終了後、V - 65 B を 0.0181 g、エタノールを 11.1 g の混合液を約 1 時間かけて滴下し、更に 1 時間攪拌したのち冷却した。反応時間は計 3 時間である。得られた溶液は、オルガノポリシロキサングラフトポリマーであるポリマー A 4 を含むポリマー混合物 C 4 を固形分として 40 質量% 含むエタノール溶液であった。スルファニル基の残存率を測定したところ、4.4% であった。また、GC 測定により求めた転化率はメタクリル酸、t - ブチルアクリルアミドそれぞれ 98.6%、93.7% であった。

得られたポリマー混合物 C 4 中における、オルガノポリシロキサングラフトポリマーに結合していない不飽和単量体由来の重合体（ポリマー B I - 4）の含有量は、上記液体クロマトグラフィ法で直接測定することができない。製造例 6 のポリマー混合物 C 4 は、製造例 3 のポリマー混合物 C 1 と製造方法が同一であるため、ポリマー混合物 C 4 中のポリマー B I - 4 の含有量は、ポリマー混合物 C 1 中のポリマー B I - 1 の含有量と同一であると仮定し、1.5 質量%とした。すなわち、得られたポリマー溶液 D 4 は、ポリマー A 4 を 39.4 質量% 及びポリマー B I - 4 を 0.6 質量% 含有する。

30

【0148】

【表 2】

表 2

		製 造 例			
		3	4	5	6
ポリマー混合物Cの種類		C1	C2	C3	C4
ポリマー溶液Dの種類		D1	D2	D3	D4
仕込み量 (質量%)	ラジカル反応性オルガノポリシロキサン	75.0	53.6	83.3	85
	N,N-ジメチルアクリルアミド	20.0	37.1	—	—
	N-t-ブチルアクリルアミド	5.0	9.3	11.7	10
	N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド	—	—	5.0	—
	メタクリル酸	—	—	—	5
ポリマー溶液D中のポリマー混合物Cの含有量(質量%)		40	40	40	40
ポリマー混合物C中のポリマーAの含有量(質量%)		98.5	74.8	98.5 ^(*)	98.5 ^(*)
ポリマー混合物C中のポリマーBIの含有量(質量%)		1.5	25.2	1.5 ^(*)	1.5 ^(*)
ポリマー混合物C中の[ポリマーA/ポリマーBI]		65.7	3.0	65.7 ^(*)	65.7 ^(*)
ポリマーAの重量平均分子量		5.0万	5.3万	測定不可	測定不可
ポリマーA中のオルガノポリシロキサンセグメントの含有量(質量%)		76	72	85	86
ポリマーAのグラフト点間分子量		2271	2271	4006	4006

*1: ポリマー混合物C1と同じであると仮定した。

【 0 1 4 9 】

製造例 7

< ポリマー B II - 1 の製造 >

還流冷却管、温度計、窒素導入管、攪拌装置を取り付けたセパラブルフラスコに予め 17.2 g のエタノールを仕込み、窒素雰囲気下で 80 に昇温した。次いでジメチルアクリルアミド 15.00 g、t-ブチルアクリルアミド 15.00 g、エタノール 41.8 g の混合溶液と、V-65B0.66 g、エタノール 12.6 g の混合溶液を、80 の還流下で、同時に 1 時間滴下した。滴下終了後も 80 で 1 時間攪拌し、ポリマー B II - 1 の 30 質量%エタノール溶液を得た。ガスクロマトグラフィー (GC) 測定により求めた転化率はジメチルアクリルアミド、t-ブチルアクリルアミドそれぞれ 99.7%、98.8%であった。GPC 測定により求めたポリマー B II - 1 の重量平均分子量は、21,000であった。

【 0 1 5 0 】

製造例 8

< ポリマー B II - 2 の製造 >

還流冷却管、温度計、窒素導入管、攪拌装置を取り付けたセパラブルフラスコに予め 17.2 g のエタノールを仕込み、窒素雰囲気下で 80 に昇温した。次いでジメチルアクリルアミド 24.00 g、t-ブチルアクリルアミド 6.00 g、エタノール 50.0 g の混合溶液と、V-65B0.71 g、エタノール 13.5 g の混合溶液を、80 の還流下で、同時に 1 時間滴下した。滴下終了後も 80 で 1 時間攪拌し、ポリマー B II - 2 の 30 質量%エタノール溶液を得た。GC 測定により求めた転化率はジメチルアクリルアミド、t-ブチルアクリルアミドそれぞれ 99.5%、99.6%であった。GPC 測定により求めたポリマー B II - 2 の重量平均分子量は、19,000であった。

【 0 1 5 1 】

製造例 9

< ポリマー B II - 3 の製造 >

還流冷却管、温度計、窒素導入管、攪拌装置を取り付けたセパラブルフラスコに予め 7.37 g のエタノールを仕込み、窒素雰囲気下で 80 に昇温した。次いでジメチルアミノプロピルアクリルアミド 9.00 g、t-ブチルアクリルアミド 21.00 g、エタノール 46.4 g の混合溶液と、V-65B1.58 g、エタノール 19.9 g の混合溶液

を、80 の還流下で、同時に1時間滴下した。滴下終了後も80 で1時間攪拌し、ポリマーBII-3の30質量%エタノール溶液を得た。GC測定により求めた転化率はジメチルアミノプロピルアクリルアミド、t-ブチルアクリルアミドそれぞれ99.4%、98.2%であった。GPC測定により求めたポリマーBII-3の重量平均分子量は、8,000であった。

【0152】

製造例10

<ポリマーBII-4の製造>

還流冷却管、温度計、窒素導入管、攪拌装置を取り付けたセパラブルフラスコに予め7.37gのエタノールを仕込み、窒素雰囲気下で80 に昇温した。次いでメタクリル酸20.00g、t-ブチルアクリルアミド10.00g、エタノール46.4gの混合溶液と、V-65B1.58g、エタノール19.9gの混合溶液を、80 の還流下で、同時に1時間滴下した。滴下終了後も80 で1時間攪拌し、ポリマーBII-4の30質量%エタノール溶液を得た。GC測定により求めた転化率はメタクリル酸、t-ブチルアクリルアミドそれぞれ98.7%、94.3%であった。GPC測定により求めたポリマーBII-4の重量平均分子量は、13,000であった。

【0153】

【表3】

表3

		製造例			
		7	8	9	10
ポリマーBII(不飽和単量体由来の重合体)		BII-1	BII-2	BII-3	BII-4
仕込み量 (質量%)	N,N-ジメチルアクリルアミド	50.0	80.0	-	-
	N-t-ブチルアクリルアミド	50.0	20.0	70.0	33.3
	N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド	-	-	30.0	-
	メタクリル酸	-	-	-	66.7
ポリマー溶液中のポリマーBIIの含有量(質量%)		30	30	30	30
ポリマーBIIの重量平均分子量		2.1万	1.9万	0.8万	1.3万

【0154】

実施例1~7、比較例1~2

表4に示す配合にしたがって、製造例3~6で得たポリマー混合物Cの溶液D、製造例7~10で得たポリマーBIIの溶液及びエタノールを混合し、ポリマー組成物を得た。

得られた実施例1~7及び比較例1~2のポリマー組成物について、以下に示す評価を行った。

【0155】

[評価]

<毛髪セット性評価>

(評価条件)

実施例1~7、比較例1~2のポリマー組成物をそのまま毛髪化粧料として用いた。長さ30cm、重さ10gのコーカシアン毛のくせ毛の毛束を評価に用いた。この毛束全体が湿るように水で濡らし、実施例1~7及び比較例1~2のポリマー組成物を1.2g塗布し、表裏5回くしを通した。次いで毛束をドライヤーで完全に乾燥させた後、150に温度設定したストレートアイロンでくしを添えて3回伸ばした。この一連の処理が完了した後、以下の基準に従って官能評価を行った。各評価は3名の専門パネラーによるのべ5回の評価の平均値を示した。

【0156】

(評価基準)

(1) ヘアスタイルの仕上がり (目視)

上記の毛束処理条件において、アイロンを外した後の毛束の状態について、以下の判定基準により目視評価した。評価平均値が 3 . 5 以上であれば、ヘアスタイルの仕上がりは良いといえる。

- 5 : 毛髪のくせはまっすぐに伸び、毛束全体が 1 枚の板のようにまとまっている。
- 4 : 毛髪のくせはまっすぐに伸び、毛束のほぼ全体がまとまっている。
- 3 : 毛髪のくせは伸びているが、毛束のまとまりが弱い。
- 2 : 毛髪のくせは伸びているが、毛束のまとまりが全くない。
- 1 : 全く毛髪のくせが伸びない。

【 0 1 5 7 】

10

(2) ヘアスタイルの仕上がり (毛束の広がり)

上記の毛束処理条件において、アイロンを外した後の毛束を、毛先を下にして吊るし、毛先から 5 c m 上の毛束の幅を測定した。評価平均値が 6 . 0 c m 以下であれば、ヘアスタイルの仕上がりは良いといえる。

【 0 1 5 8 】

(3) 感触 (うねりのなさ)

上記の毛髪処理条件において、アイロンを外した後の毛束の感触 (指を通した場合のうねりのなさ) について、以下の判定基準により官能評価した。評価平均値が 4 . 0 以上であれば、感触は良いといえる。

- 5 : 指を通して全く引っかからず、すっと通る。
- 4 : 若干うねりを感じるが、引っかからず指が通る。
- 3 : 引っかからず指は通るが、うねりを感じる。
- 2 : ところどころ引っかかりながら指が通る。
- 1 : 指が引っかって通らない。

20

【 0 1 5 9 】

(4) ヘアスタイルセット後の形状保持力 (目視)

上記の毛髪処理条件において一連の処理が完了した後の毛束を、温度 2 5 、相対湿度 4 0 ~ 6 0 % の環境下に、毛先を下にして吊るして放置した。1 8 時間放置した時の毛束の状態について目視で評価した。評価平均値が 3 . 0 以上であれば、保持力は良いといえる。

30

- 5 : 毛束全体がまとまっており、くせも伸びたままである。
- 4 : 毛束全体がまとまっているが、毛束の先がうねっている。
- 3 : 毛束のほぼ全体がまとまってはいるが、全体的にうねりがある。
- 2 : 毛束のまとまりが弱く、うねりが顕著にあらわれている。
- 1 : 毛束全体がばらばらになっている。

【 0 1 6 0 】

(5) ヘアスタイルセット後の形状保持力 (毛束の広がり)

上記の毛髪処理条件において一連の処理が完了した後の毛束を、温度 2 5 、相対湿度 4 0 ~ 6 0 % の環境下に、毛先を下にして吊るして、1 8 時間放置した後の毛先から 5 c m 上の毛束の幅を測定した。評価平均値が 7 . 0 c m 以下であれば、ヘアスタイルの仕上がりは良いといえる。

40

【 0 1 6 1 】

【表 4】

表 4

		実施例							比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	1	2
配合量	ポリマー混合物Cの種類	C1	C1	C2	C1	C1	C3	C4	C1	C1
	ポリマー溶液Dの種類	D1	D1	D2	D1	D1	D3	D4	D1	D1
	ポリマー溶液Dの配合量(g)	15.3	15.3	2.0	11.5	10.0	3.0	9.0	2.0	7.7
	ポリマーBIIの溶液の種類	BII-1	BII-2	—	BII-2	BII-2	BII-3	BII-4	—	BII-2
	ポリマーBIIの溶液の配合量(g)	9.6	9.6	—	14.7	2.4	4.0	4.0	—	18.8
	エタノールの配合量(g)	155.1	155.1	14.0	153.8	81.7	41.0	82.8	14.0	154.4
	2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール(g)	—	—	—	—	—	—	0.25	—	—
配合比	ポリマーA中のオルガノポリシロキサンセグメントの含有量(質量%)	76	76	72	76	76	85	86	76	76
	ポリマーA及びポリマーBの合計中のオルガノポリシロキサンセグメントの含有量(質量%)	51	51	54	38	64	42	64	75	26
	ポリマー組成物中のポリマーA及びポリマーBの含有量(質量%)	36	36	40	34	38	34	37	40	33
	ポリマーA/ポリマーB(質量比)	2.0	2.0	3.0	1.0	5.1	1.0	2.8	66	0.5
評価	ヘアスタイルの仕上がり(目視)	3.8	4.4	4.4	4.1	3.9	3.5	3.6	2.6	3.2
	ヘアスタイルの仕上がり(毛束の広がり)(cm)	5.2	5.5	5.2	5.1	5.2	5.6	5.5	7.2	6.5
	感触(うねりのなさ)	4.6	4.4	4.6	4.8	4.6	4.0	4.4	2.6	3.6
	ヘアスタイルセット後の保持力(目視)	3.0	4.0	4.4	3.0	3.2	3.0	2.8	2.0	2.4
	ヘアスタイルセット後の保持力(毛束の広がり)(cm)	6.5	6.8	6.0	7.0	5.5	6.5	6.8	9.5	9.0

10

20

【0162】

表4の結果から明らかなように、オルガノポリシロキサングラフトポリマー及び不飽和単量体由来の重合体を含有する本発明のポリマー組成物は、毛髪化粧料に用いた場合、毛髪のセット後のうねりが少なく良感触で、毛髪のセット能力及びセット後の毛髪形状の保持力に優れる。

【産業上の利用可能性】

【0163】

オルガノポリシロキサングラフトポリマーを含有するポリマー組成物は、感触が良好であり、髪型を強固に固定し、長時間維持することができる毛髪化粧料として有用である。

30

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 0 1 - 2 3 9 1 7 5 (J P , A)
特表平 1 1 - 5 0 0 7 4 6 (J P , A)
特表平 1 0 - 5 1 2 2 9 4 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 7 3 0 2 8 (J P , A)
特表 2 0 0 4 - 5 0 6 6 6 9 (J P , A)
特開平 1 1 - 0 3 5 4 3 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

A 6 1 K	8 / 0 0 -	8 / 9 9
A 6 1 Q	1 / 0 0 -	9 0 / 0 0
C 0 8 K	3 / 0 0 -	1 3 / 0 8
C 0 8 L	1 / 0 0 -	1 0 1 / 1 4