(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3751384号
(P3751384)

(45)発行日　平成18年3月1日(2006.3.1)　(24)登録日　平成17年12月16日(2005.12.16)

(51)Int.Cl.		F I	
C08F 293/00	(2006.01)	C08F	293/00
A61K 8/00	(2006.01)	A61K	7/11
A61Q 5/06	(2006.01)	C08G	77/42
C08G 77/42	(2006.01)	C08G	77/452
C08G 77/452	(2006.01)		

請求項の数 4　(全 30 頁)

(21)出願番号　特願平8-281676
(22)出願日　平成8年10月3日(1996.10.3)
(65)公開番号　特開平9-157339
(43)公開日　平成9年6月17日(1997.6.17)
審査請求日　平成15年9月2日(2003.9.2)
(31)優先権主張番号　特願平7-286685
(32)優先日　平成7年10月5日(1995.10.5)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

前置審査

(73)特許権者　000252300
和光純薬工業株式会社
大阪府大阪市中央区道修町３丁目１番２号
(73)特許権者　390011442
株式会社マンダム
大阪府大阪市中央区十二軒町５番１２号
(72)発明者　椿原　操
大阪府大阪市中央区十二軒町５番１２号
株式会社マンダム　中央研究所内
(72)発明者　脇田　奈奈
大阪府大阪市中央区十二軒町５番１２号
株式会社マンダム　中央研究所内
(72)発明者　加藤　一啓
埼玉県川越市大字的場１６３３　和光純薬工業株式会社東京研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】頭髪化粧料用基剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

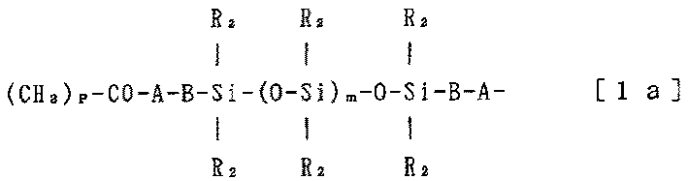
ポリシロキサンセグメント５～９０重量％とエチレン性不飽和カルボン酸単位１０～９５重量％とを構成成分として含んでなるブロック共重合体を含有してなる頭髪化粧料用基剤。

【請求項２】

ブロック共重合体の構成率がポリシロキサンセグメント５～８５重量％、エチレン性不飽和カルボン酸単位１０～９０重量％及びエチレン性不飽和カルボン酸エステル単位５～８５重量％である請求項１に記載の頭髪化粧料用基剤。

【請求項３】

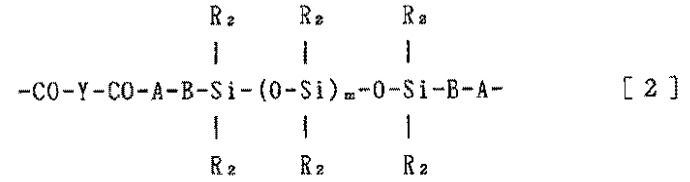
ポリシロキサンセグメントが、一般式［１ａ］



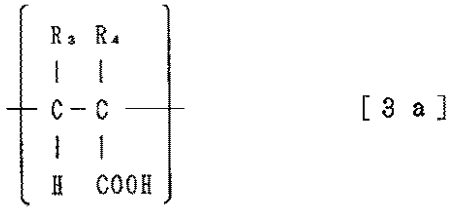
［１ａ］

（式中、R_1は同一または異なって、水素原子、低級アルキル基またはシアノ基を表し、R_2は同一または異なって、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基ま たはアリール基を表し、ＡはＮＨまたはＯを表し、Ｂは酸素原子を介していてもよい低級アルキレン基を表

し、ｐは０または１～６の整数を表し、ｍは０または１～２００の整数を表す。）で示される繰り返し単位を有するもの、又は上記一般式［１ａ］で示される繰り返し単位と一般式［２］



（式中、－ＣＯ－Ｙ－ＣＯ－は二塩基酸残基を表し、R_2，Ａ，Ｂ及びｍは前記に同じ。）で示される繰り返し単位の組み合わせからなるものであり、エチレン性不飽和カルボン酸単位が、一般式［３ａ］

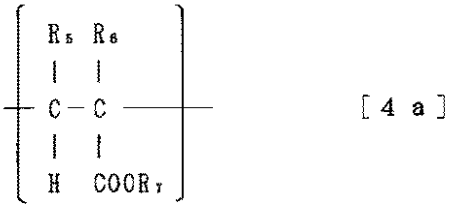


［３ａ］

（式中、R_3は水素原子、低級アルキル基、カルボキシル基またはカルボキシ低 級アルキル基を表し、R_4は水素原子、低級アルキル基またはカルボキシ低級アルキル基を表す。）で示されるものである、請求項１又は２に記載の頭髪化粧料用基剤。

【請求項４】

エチレン性不飽和カルボン酸エステル単位が、一般式［４ａ］



［４ａ］

（式中、R_5は水素原子、低級アルキル基、アルキルオキシカルボニル基、カル ボキシ低級アルキル基またはアルキルオキシカルボニルアルキル基を表し、R_6 は水素原子、低級アルキル基、カルボキシ低級アルキル基またはアルキルオキシカルボニルアルキル基を表し、R_7はアルキル基またはアラルキル基を表す。）で示されるものである、請求項２又は３に記載の頭髪化粧料用基剤。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は、例えばセット剤、トリートメント剤等に使用し得る頭髪化粧料用基剤、並びにこれに用いる共重合体に関する。

【０００２】

【従来の技術】

頭髪化粧料用基剤としては、現在、耐湿性、セット保持力及び弾力性に優れ、フレーキングを生じず、且つ毛髪に塗布した際の仕上がり具合が良好なものが要望されている。

頭髪化粧料用基剤としては、例えばＮ－ビニルピロリドンの重合体、共重合体等を用いるノニオン性基剤及びカチオン性基剤（特公昭56-4533号公報、特開昭59-75911号公報等）や、例えばシリコーン系共重合体等を用いるアニオン性基剤 （特開平4-359912号公報、特開平2-25411号公報、特開平5-924号公報等）等が知られている。

しかしながら、ノニオン性基剤及びカチオン性基剤は、一般に耐湿性が悪いという問題点を有している。また、アニオン性基剤は、ノニオン性基剤に比べ耐湿性は良好であるが、

仕上がり具合が自然でない等の問題点を有している。そのため、これらの問題点を補うために、各種基剤を混合して用いている状況にあるが、未だ充分満足のいく頭髪化粧料用基剤は得られていない。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記した如き状況に鑑みなされたもので、従来の頭髪化粧料用基剤に比べ、耐湿性、セット保持力及び弾力性に優れ、フレーキングを生じず、且つ毛髪に塗布した際の仕上がり具合に優れた新規な頭髪化粧料用基剤、並びにこれに用いる共重合体を提供することを目的とする。

【０００４】

【課題を解決するための手段】

本発明は、ポリシロキサンセグメント５～９０重量％とエチレン性不飽和カルボン酸単位１０～９５重量％とを構成成分として含んでなるブロック共重合体を含有してなる頭髪化粧料用基剤、の発明である。

【００１０】

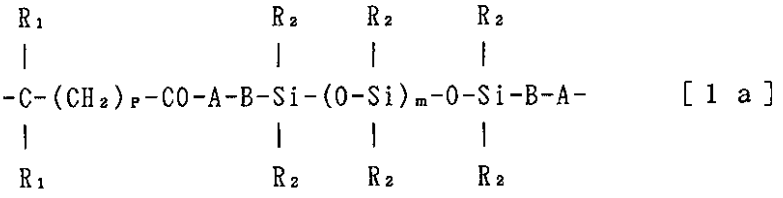
即ち、本発明者らは、従来の頭髪化粧料用基剤に比べ、耐湿性、セット保持力及び弾力性に優れ、フレーキングを生じず、且つ毛髪に塗布した際の仕上がり具合に優れた頭髪化粧料用基剤を求めて鋭意研究を重ねた結果、アゾ基含有ポリシロキサン化合物の存在下に、エチレン性不飽和カルボン酸、更に要すればエチレン性不飽和カルボン酸エステルとを重合反応に付して得られるブロック共重合体を頭髪化粧料用基剤として用いることにより上記目的を達成し得ることを見い出し、本発明を完成するに到った。

【００１１】

本発明の頭髪化粧料用基剤に用いられるブロック共重合体（以下、本発明に係る共重合体と略記することもある。）のポリシロキサンセグメントとしては、例えば一般式［１ａ］

【００１２】

【化１】



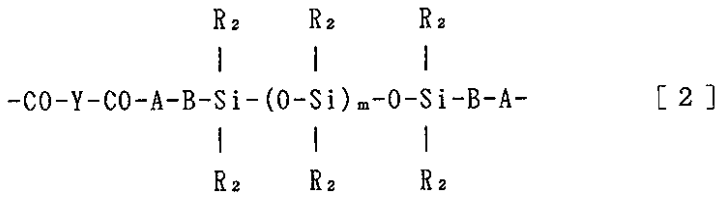
［１ａ］

【００１３】

（式中、R_1は同一または異なって、水素原子、低級アルキル基またはシアノ基 を表し、R_2は同一または異なって、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基ま たはアリール基を表し、ＡはＮＨまたはＯを表し、Ｂは酸素原子を介していてもよい低級アルキレン基を表し、ｐは０または１～６の整数を表し、ｍは０または１～２００の整数を表す。）で示される繰り返し単位を有するポリシロキサンセグメント、または上記一般式［１ａ］で示される繰り返し単位と例えば一般式［２］

【００１４】

【化２】

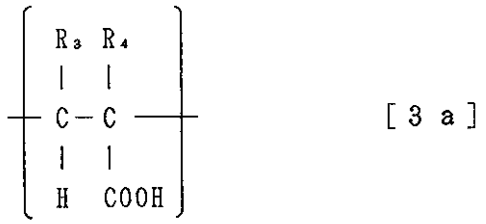


［２］

【００１５】
（式中、－ＣＯ－Ｙ－ＣＯ－は二塩基酸残基を表し、R_2，Ａ，Ｂ及びｍは前記に同じ。）で示される繰り返し単位の組み合わせから成る。

【００１６】
本発明に係る共重合体のエチレン性不飽和カルボン酸単位としては、例えば一般式［３ａ］

【００１７】
【化３】

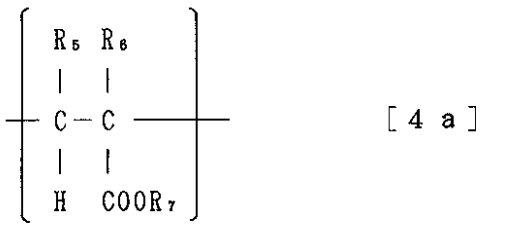


［３ａ］

【００１８】
（式中、R_3は水素原子、低級アルキル基、カルボキシル基またはカルボキシ低級アルキル基を表し、R_4は水素原子、低級アルキル基またはカルボキシ低級アルキル基を表す。）で示される。

【００１９】
また、本発明に係る共重合体のエチレン性不飽和カルボン酸エステル単位としては、例えば例えば一般式［４ａ］

【００２０】
【化４】



［４ａ］

【００２１】
（式中、R_5は水素原子、低級アルキル基、アルキルオキシカルボニル基、カルボキシ低級アルキル基またはアルキルオキシカルボニルアルキル基を表し、R_6は水素原子、低級アルキル基、カルボキシ低級アルキル基またはアルキルオキシカルボニルアルキル基を表

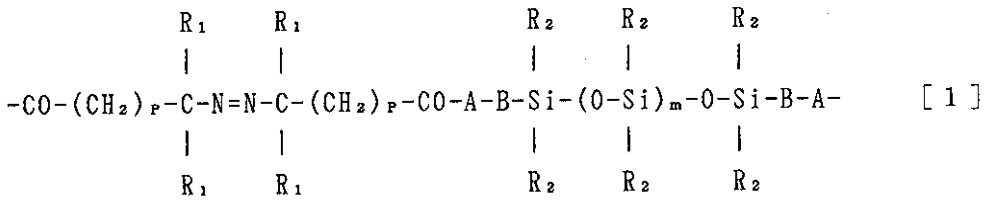
し、R_7はアルキル基またはアラルキル基を表す。）で示される。

【００２２】

本発明の頭髪化粧料用基剤に用いられるブロック共重合体は、例えば一般式［１］

【００２３】

【化５】



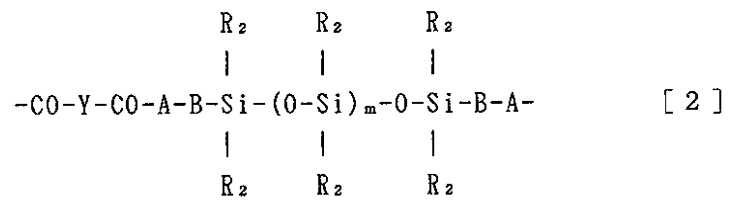
［１］

【００２４】

（式中、R_1，R_2，Ａ，Ｂ，ｐ及びｍは前記に同じ。）で示される繰り返し単位を有するアゾ基含有ポリシロキサン化合物、または上記一般式［１］で示される繰り返し単位と例えば一般式［２］

【００２５】

【化６】



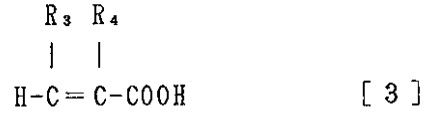
［２］

【００２６】

（式中、－ＣＯ－Ｙ－ＣＯ－，R_2，Ａ，Ｂ及びｍは前記に同じ。）で示される繰り返し単位の組み合わせから成るアゾ基含有ポリシロキサン化合物の存在下に、例えば一般式［３］

【００２７】

【化７】



［３］

【００２８】

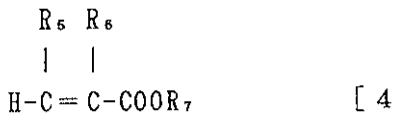
（式中、R_3及びR_4は前記に同じ。）で示されるエチレン性不飽和カルボン酸を共重合することにより得られる。

【００２９】

また、本発明のブロック共重合体は、上記一般式［１］で示される繰り返し単位を有するアゾ基含有ポリシロキサン化合物、または上記一般式［１］で示される繰り返し単位と上記一般式［２］で示される繰り返し単位の組み合わせから成るアゾ基含有ポリシロキサン化合物の存在下に、上記一般式［３］で示されるエチレン性不飽和カルボン酸と、例えば一般式［４］

【００３０】

【化８】



［４］

【００３１】
（式中、R_5，R_6及びR_7は前記に同じ。）で示されるエチレン性不飽和カルボン酸エステルとを共重合させることにより得られる。

【００３２】
一般式［１］及び［１ａ］に於いて、R_1で示される低級アルキル基としては、直鎖状でも分枝状でも何れにても良く、例えば炭素数１～６のアルキル基が挙げられ、具体的にはメチル基、エチル基、ｎ-プロピル基、イソプロピル基、ｎ-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、3,3-ジメチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチルペンチル基、ｎ-ヘキシル基、イソヘキシル基等が挙げられる。一般式［１］，［１ａ］及び［２］に於いて、R_2で示されるアルキル基としては、直鎖状でも分枝状でも何れにても良く、例えば炭素数１～２０のアルキル基が挙げられ、具体的にはメチル基、エチル基、ｎ-プロピル基、イソプロピル基、ｎ-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、3,3-ジメチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基、１-メチルペンチル基、ｎ-ヘキシル基、イソヘキシル基、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、ヘキサデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。ハロアルキル基としては、例えば上記アルキル基がハロゲン化（例えばフッ素化、塩素化、臭素化、沃素化等。）された炭素数１～２０のハロアルキル基が挙げられ、具体的にはクロロメチル基、ブロモメチル基、トリフルオロメチル基、2-クロロエチル基、3-クロロプロピル基、3-ブロモプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、2-パーフルオロオクチルエチル基、パーフルオロオクチル基、1-クロロデシル基、1-クロロオクタデシル基等が挙げられる。アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基等が挙げられる。Ｂで示される酸素原子を介していても良い低級アルキレン基としては、直鎖状でも分枝状でも何れにても良く、例えば炭素数１～６のアルキレン基が挙げられ、また、酸素原子を介している場合としては、該アルキレン基の末端または鎖中の任意の位置に－Ｏ－基を１個以上、好ましくは１～５個、より好ましくは１～３個有しているものが挙げられ、具体的にはメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、2-メチルプロピレン基、2,2-ジメチルプロピレン基、2-エチルプロピレン基、$-O-CH_2-$基、$-O-CH_2CH_2-$基、$-CH_2-O-CH_2-$基、$-CH_2CH_2-O-CH_2-$基、$-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$基、$-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。－ＣＯ－Ｙ－ＣＯ－で示される二塩基酸残基としては、例えばマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、リンゴ酸、シトラコン酸、メサコン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸等の酸残基が挙げられる。

【００３３】
尚、一般式［１］で示される繰り返し単位と一般式［２］で示される繰り返し単位の組み合わせから成るアゾ基含有ポリシロキサン化合物を用いる場合、一般式［１］と一般式［２］で示される繰り返し単位の割合としては、アゾ基含有ポリシロキサンのラジカル重合活性が失活しない範囲であれば特に限定されないが、一般式［１］／一般式［２］として、７０重量％／３０重量％～５０重量％／５０重量％の範囲から適宜選択される。

【００３４】

一般式［３］及び［３ａ］に於いて、R_3及びR_4で示される低級アルキル基としては、直鎖状でも分枝状でも何れにても良く、例えば炭素数１～６のアルキル基が挙げられ、具体的にはメチル基、エチル基、ｎ-プロピル基、イソプロピル基、ｎ-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、3,3-ジメチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基、１-メチルペンチル基、ｎ-ヘキシル基、イソヘキシル基等が挙げられる。カルボキシ低級アルキル基としては、上記した如き低級アルキル基の水素原子がカルボキシル基に置換されたものが挙げられ、具体的にはカルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシプロピル基、カルボキシブチル基、カルボキシペンチル基、カルボキシヘキシル基等が挙げられる。

【００３５】

一般式［３］で示されるエチレン性不飽和カルボン酸の具体例としては、例えばアクリル酸，メタクリル酸，イタコン酸，マレイン酸，フマル酸，クロトン酸，シトラコン酸，メサコン酸等（これらカルボン酸類は、例えばナトリウム，カリウム等のアルカリ金属塩やアンモニウム塩等、塩の形になっているものでも良い。）が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【００３６】

一般式［４］及び［４ａ］に於いて、R_5及びR_6で示される低級アルキル基としては、直鎖状でも分枝状でも何れにても良く、例えば炭素数１～６のアルキル基が挙げられ、具体的にはメチル基、エチル基、ｎ-プロピル基、イソプロピル基、ｎ-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、3,3-ジメチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基、１-メチルペンチル基、ｎ-ヘキシル基、イソヘキシル基等が挙げられる。カルボキシ低級アルキル基としては、上記した如き低級アルキル基の水素原子がカルボキシル基に置換されたものが挙げられ、具体的にはカルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシプロピル基、カルボキシブチル基、カルボキシペンチル基、カルボキシヘキシル基等が挙げられる。アルキルオキシカルボニルアルキル基としては、上記した如きカルボキシ低級アルキル基のカルボキシル基がアルキル基でエステル化されたものが挙げられ、具体的にはメチルオキシカルボニルメチル基、メチルオキシカルボニルエチル基、メチルオキシカルボニルプロピル基、エチルオキシカルボニルメチル基、エチルオキシカルボニルエチル基、プロピルオキシカルボニルメチル基、プロピルオキシカルボニルエチル基、ブチルオキシカルボニルメチル基、ブチルオキシカルボニルエチル基、ペンチルオキシカルボニルメチル基、ペンチルオキシカルボニルエチル基、ヘキシルオキシカルボニルメチル基、ヘキシルオキシカルボニルエチル基等が挙げられる。R_5で示されるアルキルオキシカルボニル基としては、例えば炭素数２～７のアルキル基が挙げられ、具体的にはメチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、プロピルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基等が挙げられる。R_7で示されるアルキル基としては、直鎖状でも分枝状でも或いは環状でも何れにても良く、例えば炭素数１～２０のアルキル基が挙げられ、具体的にはメチル基、エチル基、ｎ-プロピル基、イソプロピル基、ｎ-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、3,3-ジメチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基、１-メチルペンチル基、ｎ-ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、２-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。アラルキル基としては、例えば炭素数７～１５のアラルキル基が挙げられ、具体的にはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【００３７】

一般式［４］で示されるエチレン性不飽和カルボン酸エステルの具体例としては、例えばメタクリル酸メチル，メタクリル酸エチル，メタクリル酸プロピル，メタクリル酸tert-ブチル，メタクリル酸ｎ-ブチル，メタクリル酸イソブチル，メタクリル酸2-エチルヘキシル，メタクリル酸ラウリル，メタクリル酸ステアリル，イタコン酸メチル，イタコン酸

エチル，マレイン酸メチル，マレイン酸エチル，フマル酸メチル，フマル酸エチル，クロトン酸メチル，クロトン酸エチル，シトラコン酸メチル，シトラコン酸エチル，メサコン酸メチル，メサコン酸エチル等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【００３８】

本発明に係る共重合体を含んで成る頭髪化粧料用基剤は、夫々例えばセットタイプ、トリートメントタイプ等の整髪料や、ボリュームダウン効果やハリを与える効果を有するトリートメント剤等に好ましく用いられる。

【００３９】

本発明に係る共重合体の分子量は、特に限定されるものではないが、分子量が小さ過ぎると耐湿性に問題を生じるため通常数平均分子量が１万以上のものが好ましく用いられる。尚、セットタイプの整髪料として使用する場合は、数平均分子量６万～１５万、より好ましくは７万～１２万のものが好適である。

【００４０】

本発明に係る共重合体を製造する際に用いられるアゾ基含有ポリシロキサン化合物としては、一般式［１］で示される繰り返し単位、又は一般式［１］で示される繰り返し単位と一般式［２］で示される繰り返し単位の組み合わせから成るものであって、１分子中に１個以上のアゾ基を有していればよく、該ポリシロキサン化合物の重合反応時の平均分子量としては、平均分子量が小さいとアゾ基を含有しない分子がかなり存在するためブロック共重合体の生成効率が低下し、本来の機能を示さなくなり、また、平均分子量が大きいと、製造に時間を有するばかりでなく、溶解性が低下し、溶液の粘性も増加するため低濃度でブロック共重合を行う必要があり、エチレン性不飽和カルボン酸及びエチレン性不飽和カルボン酸エステルとの重合率が低下する等の欠点を生じるため、数平均分子量として通常１，５００～２０万、好ましくは３，０００～１５万の範囲から適宜選択される。

【００４１】

本発明に係る、シロキサンセグメントとエチレン性不飽和カルボン酸単位とを構成成分として含んで成るブロック共重合体に於けるシロキサンセグメントの構成率としては、特に限定されるものではないが、通常５～９０重量％が好ましく挙げられる。尚、セットタイプの整髪料等として使用する場合は少なすぎると風合いが悪くなり、また多すぎると溶解性が悪くなるため、好ましくは１０～８０重量％、より好ましくは２０～７０重量％の範囲から適宜選択される。

【００４２】

エチレン性不飽和カルボン酸の構成率としては、通常１０～９５重量％が好ましく挙げられるが、これに限定されるものではない。尚、セットタイプの整髪料等として使用する場合は少なすぎると耐湿性が悪く、相溶性や毛髪に対する接着性が低下し、また、水やアルコール等の溶剤に対する溶解性が低下するために除去しにくくなる等の問題点を生じ、一方、多すぎると相対的にアゾ基含有ポリシロキサンの含有量が低下するためシロキサンの撥水作用が低下する等の問題点を生じるので、好ましくは２０～９０重量％、より好ましくは３０～８０重量％の範囲から適宜選択される。

【００４３】

また、構成成分としてエチレン性不飽和カルボン酸エステル単位を更に含んで成る場合のシロキサンセグメントの構成率としては、通常５～８５重量％が好ましく挙げられる。尚、セットタイプの整髪料等として使用する場合は少なすぎると風合いが悪くなり、また多すぎると溶解性が悪くなるため、好ましくは１０～７５重量％、より好ましくは１５～６０重量％の範囲から適宜選択される。エチレン性不飽和カルボン酸単位の構成率としては、通常１０～９０重量％が好ましく挙げられるが、これに限定されるものではない。尚、セットタイプの整髪料等として使用する場合は少なすぎると耐湿性が悪く、相溶性や毛髪に対する接着性が低下し、また、水やアルコール等の溶剤に対する溶解性が低下するために除去しにくくなる等の問題点を生じ、一方、多すぎると相対的にアゾ基含有ポリシロキサンの含有量が低下するためシロキサンの撥水作用が低下する等の問題点を生じるので、好ましくは１５～８０重量％、より好ましくは２５～７０重量％の範囲から適宜選択され

る。また、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単位の構成率も特に限定されるものではないが、通常５～８５重量％が好ましく挙げられる。尚、セットタイプの整髪料として使用する場合は少なすぎるとセットされた毛髪表面のすべりが悪くなり、また多すぎると相対的にアゾ基含有ポリシロキサン化合物及びエチレン性不飽和カルボン酸の構成率が減少するため、耐湿性が悪くなることから好ましくは１０～７５重量％、より好ましくは１５～６０重量％の範囲から適宜選択される。

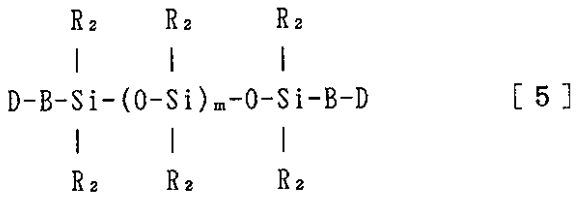
【００４４】

本発明に係る一般式［１］で示される繰り返し単位から成るアゾ基含有ポリシロキサン化合物は、例えば特開平4-372675号公報等に記載の製造法に従って容易に製造することができる。

即ち、例えば一般式［５］

【００４５】

【化９】



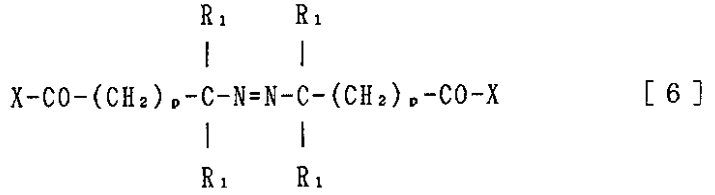
［５］

【００４６】

（式中、ＤはＮＨ$_2$又はＯＨを表し、Ｒ$_2$，Ｂ及びｍは前記に同じ。）で示されるポリシロキサンセグメントを含有するジアミン又はジオール化合物と、例えば一般式［６］

【００４７】

【化１０】



［６］

【００４８】

（式中、Ｘはハロゲン原子を表し、Ｒ$_1$及びｐは前記に同じ。）で示されるアゾ基含有二塩基酸ジハライドとを適当な溶媒中、要すれば塩基性触媒の存在下で反応させることにより得ることができる。

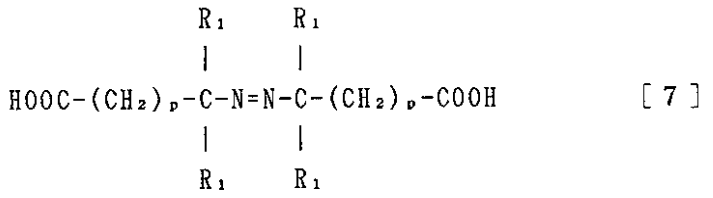
【００４９】

本発明に係る一般式［１］で示される繰り返し単位から成るアゾ基含有ポリシロキサン化合物は、また、例えば特開平6-93100号公報或いは特開平6-322089号 公報等に記載の製造法に従って製造したものを用いても良い。

即ち、例えば一般式［５］で示されるポリシロキサンセグメントを含有するジアミン又はジオール化合物と例えば一般式［７］

【００５０】

【化１１】



［７］

【００５１】
（式中、R_1，ｐは前記に同じ。）で示されるアゾ基含有二塩基酸を適当な溶媒中、要すれば塩基性触媒の存在下、脱水剤を用いて反応させることによっても得ることができる。
【００５２】
上記製造法は、何れも塩基性触媒の存在下で行うのが好ましいが、塩基性触媒の具体例としては、例えばトリエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ピペリジン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、トリ-ｎ-ブチルアミン等の有機アミン類、例えば水素化ナトリウム等の金属水素化物類、例えばｎ-ブチルリチウム等の塩基性アルカリ金属化合物類等が挙げられる。
【００５３】
塩基性触媒の使用量としては一般式［６］又は［７］で示される原料化合物或いは脱水剤に対して通常０．５～５倍モル、好ましくは０．５～１．５倍モルの範囲から適宜選択される。
【００５４】
また、後者の方法では脱水剤が用いられるが、脱水剤の具体例としては、脱水縮合剤として用いられるものであれば特に限定されないが、例えば濃硫酸、五酸化二リン、無水塩化亜鉛等の無機脱水剤類、例えばジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピルカルボジイミド)塩酸塩等のカルボジイミド類、ポリリン酸、無水酢酸、カルボニルジイミダゾール、p-トルエンスルホニルクロライド等が挙げられる。
【００５５】
脱水剤の使用量としては特に限定されるものではないが、少ないと反応が遅くなり、且つ到達分子量も小さくなり、多すぎると短時間で高分子量になるが分子量の制御が困難となり、且つ、経済的でないため、相当するジアミン又はジオール化合物に対して通常１～５倍モル、好ましくは２～３倍モルの範囲から適宜選択される。
【００５６】
反応溶媒としては、どちらの方法に於いても例えばジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン等のエーテル類、例えば四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、二塩化エチレン、トリクレン等のハロゲン化炭化水素類、例えばｎ-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド等が挙げられる。これらは夫々単独で用いても、二種以上適宜組み合わせて用いても何れにても良い。
【００５７】
一般式［５］で示されるジアミン又はジオール化合物と、一般式［６］で示されるアゾ基含有二塩基酸ジハライド或いは一般式［７］で示されるアゾ基含有二塩基酸との使用割合は特に限定されず適宜決定されるが、高分子量のアゾ基含有ポリシロキサンを得るには両者をほぼ等モル量用いることが好ましい。
【００５８】
反応温度は、特に限定されないが、あまり高いとアゾ基が分解し、低すぎると反応速度が

遅くなり製造に時間を要し、且つ高分子量のアゾ基含有ポリシロキサン化合物が得られにくくなるため、通常－１０～６０℃の範囲から適宜選択される。また、低温から段階的に反応温度を上昇させる方法をとっても良い。

【００５９】

反応時間は製造方法により異なるが、通常１～６０時間の範囲から適宜選択される。

【００６０】

目的物の単離は、用いた原料、塩基性触媒、脱水剤、溶媒等の種類や量並びに反応液の状態等に応じて適宜行えばよく、例えば粘稠な反応液の場合には、反応液を適当な溶媒で希釈した後、濾過或いは水洗等の操作により副生する四級アンモニウム塩等の不純物を除いた後、溶媒を除去することにより目的のアゾ基含有ポリシロキサン化合物を得ることができる。

【００６１】

尚、一般式［１］で示される繰り返し単位と一般式［２］で示される繰り返し単位の組み合わせから成るアゾ基含有ポリシロキサン化合物を製造するには、前記一般式［６］で示されるアゾ基含有二塩基酸ジハライドの一部をＸ－ＯＣ－Ｙ－ＣＯ－Ｘ（Ｘは前記に同じ。）で示される二塩基酸ジハライドに置きかえた混合物を用いて同様に反応させるか、或いは上記一般式［７］で示されるアゾ基含有二塩基酸の一部をＨＯＯＣ－Ｙ－ＣＯＯＨで示される二塩基酸に置きかえた混合物を用いて同様に反応させれば良い。

【００６２】

本発明に係る共重合体を製造するには、例えば下記の如くして行えば良い。

即ち、上記の如くして得たアゾ基含有ポリシロキサン化合物と、前記した如きエチレン性不飽和カルボン酸、更に要すればエチレン性不飽和カルボン酸エステルとを適当な溶媒中、要すれば不活性ガス雰囲気下で常法に従って重合反応を行えば良い。

反応後の後処理等はこの分野に於いて通常行われる後処理法に準じてこれを行うことで足りる。

【００６３】

尚、重合反応を行う際に、必要に応じて連鎖移動剤（例えばラウリルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ブチルメルカプタン、２－メルカプトエタノール、チオグリコール酸ブチル等。）を添加し、分子量の調節を行っても良い。

【００６４】

上記重合反応の方法としては、例えば懸濁重合、溶液重合又は乳化重合等が挙げられる。この際アゾ基含有ポリシロキサン化合物と通常のラジカル重合開始剤（例えばアゾビスイソブチロニトリル，2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル等）を併用して用いても良い。

【００６５】

アゾ基含有ポリシロキサン化合物の重合反応時の使用量としては、通常２～９７重量％、好ましくは１０～８５重量％の範囲から適宜選択される。

【００６６】

エチレン性不飽和カルボン酸の重合反応時の使用量としては、通常３～９８重量％、好ましくは１５～９０重量％の範囲から適宜選択される。

【００６７】

また、エチレン性不飽和カルボン酸エステルを用いる場合のアゾ基含有ポリシロキサン化合物の重合反応時の使用量としては、通常５～９０重量％、好ましくは５～７５重量％の範囲から適宜選択される。エチレン性不飽和カルボン酸の重合反応時の使用量としては、通常５～９０重量％、好ましくは１５～８５重量％の範囲から適宜選択される。エチレン性不飽和カルボン酸エステルの重合反応時の使用量としては、通常５～９０重量％、好ましくは１０～８０重量％の範囲から適宜選択される。

【００６８】

重合反応は、有機溶媒存在下で行うのが好ましい。有機溶媒としては、例えばトルエン、キシレン、ベンゼン、シクロヘキサン、ｎ-ヘキサン、ｎ-オクタン等の炭化水素類、例えば二塩化エチレン、トリクレン等のハロゲン化炭化水素類、例えば酢酸エチル、酢酸ｎ-

ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類類、例えばメタノール、エタノール、ｎ-プロパノール、イソプロパノール、ｎ-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール等のアルコール類、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらは夫々単独で用いても、二種以上適宜組み合わせて用いても何れにても良い。尚、本発明のブロック共重合体を頭髪化粧料用基剤として用いる場合にはエタノール、イソプロパノール等のアルコール類を溶媒として用いると、残存溶媒の人体への影響や反応後にそのまま基剤として使用できる等の点で好ましい。

【００６９】

重合反応は、また、不活性ガス雰囲気下で行うことが望ましい。不活性ガスとしては、例えば窒素ガス、アルゴンガス等が挙げられる。

【００７０】

重合温度は特に限定されないが、低すぎるとアゾ基の分解が少ないため重合の進行が遅くなり、高すぎるとアゾ基の分解が多くなりすぎ重合の制御が困難となるため通常20～150℃、好ましくは40～120℃の範囲から適宜選択される。反応時間としては、反応温度や反応させるアゾ基含有ポリシロキサン化合物、エチレン性不飽和カルボン酸及びエチレン性不飽和カルボン酸エステルの種類、或いは濃度等の反応条件により異なるが、通常２～24時間の範囲から適宜選択される。

【００７１】

かくして得られた本発明に係る共重合体は、高分子化合物は一般に複雑な構造を有するため必ずしも一義的ではないが、敢えてこれを構造式で表すと、例えば下記一般式［８］～［１０］の何れかの構造或いは、これらの内の任意の２種或いは３種の組み合わせから成る構造式等で表わされるが、勿論、これらに限定されるものではない。

【００７２】

【化１２】

$$[U-\{(V)_a-(T)_b\}]_c \qquad [8]$$

【００７３】

【化１３】

$$[U-\{(V)_a-(T)_b\}]_c-U \qquad [9]$$

【００７４】

【化１４】

$$\{(V)_d-(T)_e\}-[U-\{(V)_a-(T)_b\}]_c \qquad [10]$$

【００７５】

［式中、Ｕはシロキサンセグメントを表し、Ｖはエチレン性不飽和カルボン酸単位を表し、Ｔはエチレン性不飽和カルボン酸エステル単位を表し、ａ，ｃ及びｄは自然数を表し、ｂ及びｅは０または自然数を表す。尚、｛｝内はランダム構造であり、例えばグラフト型，ブロック型等の共重合体等種々の構造を含む。］

【００７６】

このようにして得られたブロック共重合体を頭髪化粧料用基剤として用いる際には、通常共重合体を水又は／及び親水性有機溶媒に溶解し、溶液状態で使用に供せられるが、該共

重合体を水溶性とするためには塩基性物質により中和するのが好ましい。

【００７７】

中和に用いる塩基性物質としては、例えばアルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アンモニア水、有機アミン類（例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチルプ ロパノール、3-アミノ-2-メチルプロパノール、2-アミノ-2-メチルプロパン-1,3-ジオール、モルホリン等。）等が挙げられる。

【００７８】

また、中和率としては通常30～100%、好ましくは50～100%の範囲から適宜選択される。

【００７９】

共重合体を親水性有機溶媒に溶解して頭髪化粧料用基剤として用いる際の親水性有機溶媒としては、各種低級アルコール類やグライム類等が挙げられるが、人体への影響等を考慮すると例えばエタノール、イソプロパノール等がより好ましいものとして挙げられる。

【００８０】

本発明に係る共重合体を含んで成る頭髪化粧料用基剤は、水及びエタノールに対する溶解性に優れ、また、セット保持力、耐湿性、弾力性、フレーキング性、風合い等頭髪化粧料用基剤として必要な各種機能に優れ、且つ、毛髪に塗布した際の仕上がり具合も甚だ良好なため、例えばセット剤、トリートメント剤等に極めて有用であり、フォーム、ジェル、ローション、スプレー、クリーム等の商品形態で好ましく用いられる。

【００８１】

本発明に係る共重合体を頭髪化粧料用基剤として用いる場合、その機能を損なわない範囲で他の化粧品成分を添加しても良い。添加可能な成分としては、例えばアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等の界面活性剤、例えば油脂、エステル油、炭化水素、ワックス、ワックスエステル、シリコーン及びその誘導体、フッ素化合物及びその誘導体、高級脂肪酸、高級アルコール等の油性成分、例えばアニオン性高分子、カチオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子等の高分子類、糖及び多糖類とそれらの誘導体、無機及び有機の酸、塩基、緩衝剤、塩類、例えば水、低級アルコール等の溶剤類、液化石油ガス（LPG）、ジメチルエーテル（DME）、フロン等の液化ガスや炭酸ガス、窒素等の圧縮ガス等の噴射剤、その他、蛋白質誘導体、生薬等の植物抽出液及び精油、防腐殺菌剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、金属イオン封鎖剤、酸化剤、還元剤、色素、香料等が挙げられる。

【００８２】

以下に参考例及び実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら制限されるものではない。

【００８３】

【実施例】

参考例１．　アゾ基含有ポリシロキサン化合物（以下、ＭＡＩと略記する。）－１の合成

4-ジメチルアミノピリジン（以下、ＤＭＡＰと略記する。） 3.5ｇ及び4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸) 8.0ｇを塩化メチレン 160mlに溶解し、これにアミノ変性シリコーンKF-8012［前記一般式［５］においてR$_2$がメチル基、Ｄがアミノ基、Ｂが（ＣH$_2$）$_3$、ｍが平均で約56のもの。信越シリコーン(株)商品名。］ 125ｇとジシクロヘキシルカルボジイミド（以下、ＤＣＣと略記する。） 13.0ｇを順次加え、20～30℃で４時間攪拌反応させた。次いで塩化メチレン 160mlで希釈し、水、メタノールを加えて反応を停止させた後、析出した結晶を濾去し、濾液を多量のメタノール中に注いで目的物を析出させた。上澄み液を除去後、残渣を室温で減圧乾燥して目的生成物 103ｇを得た。この生成物は^{1}H-ＮＭＲスペクトル及び赤外スペクトルよりポリシロキサンセグメントを有するアゾ基含有ポリシロキサンアミドであることを確認した。このアゾ基含有ポリシロキサンアミドの数平均分子量は、ＧＰＣ分析の結果より20,000であり、平均アゾ基結合数が4.3個からなるものであった。以下これをＭＡＩ－１と略記する。

【００８４】
参考例２．　ＭＡＩ－２の合成
ＤＭＡＰ 33.7ｇ及び4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸) 77.3ｇを塩化メチレン 2500mlに溶解し、これにアミノ変性シリコーンKF-8012［前記一般式［５］においてR_2がメチル基、Ｄがアミノ基、Ｂが（CH_2）$_3$、ｍが平均で約56のもの。信越シリコーン(株)商品名。］ 1214ｇとＤＣＣ 125ｇを順次加え、20～30℃で７時間攪拌反応させた。次いで水、メターノルを加えて反応を停止させた後、析出した結晶を濾去し、濾液を多量のメタノール中に注いで目的物を析出させた。上澄み液を除去し、残渣を室温で減圧乾燥して目的生成物 1070ｇを得た。この生成物は^{1}Ｈ-ＮＭＲスペクトル及び赤外スペクトルよりポリシロキサンセグメントを有するアゾ基含有ポリシロキサンアミドであることを確認した。このアゾ基含有ポリシロキサンアミドの数平均分子量は、ＧＰＣ分析の結果より30,000であり、平均アゾ基結合数が6.5個からなるものであった。以下これをＭＡＩ－２と略記する。

【００８５】
参考例３．　ＭＡＩ－３の合成
ＤＭＡＰ 3.5ｇ及び4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸) 8.0ｇを塩化メチレン 160mlに溶解し、これにアミノ変性シリコーンKF-8012［前記一般式［５］においてR_2がメチル基、Ｄがアミノ基、Ｂが（CH_2）$_3$、ｍが平均で約56のもの。信越シリコーン(株)商品名。］ 125ｇとＤＣＣ 13.0ｇを順次加え、20～30℃で８時間攪拌反応させた。一夜放置後、塩化メチレン 160mlで希釈し、水、メターノルを加えて反応を停止させ、析出した結晶を濾去し、濾液を多量のメタノール中に注いで目的物を析出させた。上澄み液を除去し、残渣を室温で減圧乾燥して目的生成物 114ｇを得た。この生成物は^{1}Ｈ-ＮＭＲスペクトル及び赤外スペクトルよりポリシロキサンセグメントを有するアゾ基含有ポリシロキサンアミドであることを確認した。このアゾ基含有ポリシロキサンアミドの数平均分子量は、ＧＰＣ分析の結果より45,000であり、平均アゾ基結合数が9.7個からなるものであった。以下これをＭＡＩ－３と略記する。

【００８６】
参考例４．　ＭＡＩ－４の合成
ＤＭＡＰ 3.5ｇ及び4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸) 8.0ｇを塩化メチレン 160mlに溶解し、これにアミノ変性シリコーンKF-8008［前記一般式［５］においてR_2がメチル基、Ｄがアミノ基、Ｂが（CH_2）$_3$、ｍが平均で150のもの。信越シリコーン(株)商品名。］ 325ｇとＤＣＣ 13.0ｇを順次加え、20～30℃で５時間攪拌反応させた。次いで塩化メチレン 160mlで希釈し、水、メターノルを加えて反応を停止させた後、析出した結晶を濾去し、濾液を多量のメタノール中に注いで目的物を析出させた。上澄み液を除去し、残渣を室温で減圧乾燥して目的生成物 275ｇを得た。この生成物は^{1}Ｈ-ＮＭＲスペクトル及び赤外スペクトルよりポリシロキサンセグメントを有するアゾ基含有ポリシロキサンアミドであることを確認した。このアゾ基含有ポリシロキサンアミドの数平均分子量は、ＧＰＣ分析の結果より47,000であり、平均アゾ基結合数が4.0個からなるものであった。以下これをＭＡＩ－４と略記する。

【００８７】
参考例５．　ＭＡＩ－５の合成
ＤＭＡＰ 13.2ｇ及び4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸) 30.3ｇを塩化メチレン 540mlに溶解し、これにアミノ変性シリコーンKF-8008［前記一般式［５］においてR_2がメチル基、Ｄがアミノ基、Ｂが（CH_2）$_3$、ｍが平均で150のもの。信越シリコーン(株)商品名。］ 1230ｇとＤＣＣ 49.8ｇを順次加え、20～30℃で８時間攪拌反応させた。一夜放置後、塩化メチレン 2400mlで希釈し、水、メターノルを加えて反応を停止させた後、析出した結晶を濾去し、濾液を多量のメタノール中に注いで目的物を析出させた。上澄み液を除去し、残渣を室温で減圧乾燥して目的生成物 1050ｇを得た。この生成物は^{1}Ｈ-ＮＭＲスペクトル及び赤外スペクトルよりポリシロキサンセグメントを有するアゾ基含有ポリシロキサンアミドであることを確認した。このアゾ基含有ポリシロキサンアミドの数平均分子

量は、ＧＰＣ分析の結果より86,000であり、平均アゾ基結合数が7.4個からなるものであった。以下これをＭＡＩ－５と略記する。

【００８８】

参考例６．　ＭＡＩ－６の合成

ＤＭＡＰ 3.5ｇ及び4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸) 8.0ｇを塩化メチレン 160mlに溶解し、これにアミノ変性シリコーンKF-8008［前記一般式［５］においてR_2がメチル基、Ｄがアミノ基、Ｂが（CH_2）$_3$、ｍが平均で150のもの。信越シリコーン(株)商品名。］ 325ｇとＤＣＣ 13.0ｇを順次加え、20～30℃で12時間攪拌反応させた。次いで塩化メチレン１６０mlで希釈し、水、メターノルを加えて反応を停止させた後、析出した結晶を濾去し、濾液を多量のメタノール中に注いで目的物を析出させた。上澄み液を除去し、残渣を室温で減圧乾燥して目的生成物 275ｇを得た。この生成物は^{1}H-ＮＭＲスペクトル及び赤外スペクトルよりポリシロキサンセグメントを有するアゾ基含有ポリシロキサンアミドであることを確認した。このアゾ基含有ポリシロキサンアミドの数平均分子量は、ＧＰＣ分析の結果より125,000であり、平均アゾ基結合数が10.7個からなるものであった。以下これをＭＡＩ－６と略記する。

【００８９】

参考例７．　ＭＡＩ－７の合成

ＤＭＡＰ 3.5ｇ及び4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸) 8.0ｇを塩化メチレン 160mlに溶解し、これにアミノ変性シリコーンKF-8012［前記一般式［５］においてR_2がメチル基、Ｄがアミノ基、Ｂが（CH_2）$_3$、ｍが平均で約56のもの。信越シリコーン(株)商品名。］ 125ｇとＤＣＣ 13.0ｇを順次加え、20～30℃で7.5時間攪拌反応させた。一夜放置後、塩化メチレン 160mlで希釈し、水、メターノルを加えて反応を停止させ、析出した結晶を濾去し、濾液を多量のメタノール中に注いで目的物を析出させた。上澄み液を除去し、残渣を室温で減圧乾燥して目的生成物 110ｇを得た。この生成物は^{1}H-ＮＭＲスペクトル及び赤外スペクトルよりポリシロキサンセグメントを有するアゾ基含有ポリシロキサンアミドであることを確認した。このアゾ基含有ポリシロキサンアミドの数平均分子量は、ＧＰＣ分析の結果より37,200であり、平均アゾ基結合数が9.5個からなるものであった。以下これをＭＡＩ－７と略記する。

【００９０】

参考例８．　ＭＡＩ－８の合成

ＤＭＡＰ 4.4ｇ及び4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸) 10.0ｇを塩化メチレン 200mlに溶解し、これにアルコール変性シリコーンBX16-004［前記一般式［５］においてR_2がメチル基、Ｄが水酸基、ｍが平均で約90のもの。東レダウコーニング(株)商品名。］ 222ｇとＤＣＣ 16.0ｇを順次加え、20～30℃で８時間攪拌反応させた。次いで塩化メチレン 200mlで希釈し、水、メタノールを加えて反応を停止させた後、析出した結晶を濾去し、濾液を多量のメタノール中に注いで目的物を析出させた。上澄み液を除去し、残渣を室温で減圧乾燥して目的生成物 185ｇを得た。この生成物は^{1}H-ＮＭＲスペクトル及び赤外スペクトルよりポリシロキサンセグメントを有するアゾ基含有ポリシロキサンエステルであることを確認した。このものの数平均分子量は、ＧＰＣ分析の結果より20,000であり、平均アゾ基結合数が2.7個からなるものであった。以下これをＭＡＩ－８と略記する。

【００９１】

実施例１．

参考例２で得られたＭＡＩ－２　7.5ｇ、メタクリル酸（以下、ＭＡＡと略記する。） 90.0ｇ、メタクリル酸tert-ブチル（以下、ＢＭＡと略記する。） 35.7ｇ及びｎ-プロパノール 540ｇを混合し、窒素気流下、80℃で６時間重合反応させた。反応終了後、反応液をｎ-ヘキサン中に注いでブロック共重合体を析出させた。これを濾取し、洗浄した後、80℃で６時間減圧乾燥してブロック共重合体 64ｇ（収率47%）を得た。ＮＭＲの分析結果から、このものの共重合組成は重量比で、ジメチルシロキサンセグメント（以下、ＤＭＳと略記する。）：ＭＡＡ：ＢＭＡ＝5.7：63.7：30.6、又、ＧＰＣから数平均分子量は84,

000、重量平均分子量は129,900のビニル－シリコーンブロック共重合体であった。結果を表１に示す。

【００９２】

実施例２～１６．

実施例１において、使用するＭＡＩの種類と量、ＭＡＡ、ＢＭＡの量および溶媒の種類と量を表で示されるようにした以外は、実施例１と同様にして、目的とするビニル－シリコーン系ブロック共重合体を得た。結果を表１に示す。

【００９３】

実施例１７．

参考例５で得られたＭＡＩ－５　20ｇ、ＭＡＡ 48ｇ、ＢＭＡ 20ｇ及びエタノール 352ｇを混合し、窒素気流下、77℃で３時間重合反応させた。次いでこれに2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル［和光純薬工業(株)，商品名：V-601］ 0.5ｇを添加し更に４時間重合反応させた。反応終了後、反応液をｎ-ヘキサン中に注いでブロック共重合体を析出させた。これを濾取し洗浄した後、80℃で６時間減圧乾燥してブロック共重合体 62.4ｇ（収率70.9%）を得た。ＮＭＲの分析結果から、このものの共重合組成は重量比で、ＤＭＳ：ＭＡＡ：ＢＭＡ＝16.0：53.7：30.3、又、ＧＰＣから数平均分子量は30,000、重量平均分子量は94,000のビニル－シリコーンブロック共重合体であった。結果を表１に示す。

【００９４】

実施例１８．

実施例１７において、エタノール 352ｇに代えてエタノール 282ｇとした以外は、実施例１７と同様にして、目的とするビニル－シリコーン系ブロック共重合体を得た。結果を表１に示す。

【００９５】

【表１】

表１．

実施例	使用MAI	反応溶媒	使用量(wt%)			構成率(wt%)			分子量			溶解性[1)]		
			MAI	MAA	BMA	DMS	MAA	BMA	Mn	Mw	Mw/Mn	水	EtOH	相溶性
1	MAI-2	PrOH	5.6	67.6	26.8	5.7	63.7	30.6	84000	129900	1.55	良好	良好	良好
2	MAI-2	IPA	10.6	63.1	26.3	8.7	61.3	30.0	53400	84700	1.62	良好	良好	良好
3	MAI-2	IPA	26.1	52.1	21.8	22.5	52.0	25.5	30700	51400	1.67	良好	良好	良好
4	MAI-2	PrOH	37.2	44.6	18.2	31.6	42.7	25.7	30600	50600	1.65	良好	良好	良好
5	MAI-2	PrOH	35.7	53.6	10.7	31.3	54.3	14.4	29000	53000	1.84	良好	良好	良好
6	MAI-2	PrOH	50.0	50.0	0	20.6	79.4	0	—	—	—	良好	良好	良好
7	MAI-2	PrOH	50.0	35.3	14.7	42.9	37.0	20.1	25000	49000	1.96	良好	良好	良好
8	MAI-2	PrOH	63.9	25.5	10.6	60.0	25.3	14.7	20000	43000	2.10	良好	良好	良好
9	MAI-5	PrOH	37.0	44.5	18.5	35.6	39.8	24.6	63000	102000	1.64	良好	良好	良好
10	MAI-5	PrOH	46.9	37.5	15.6	50.7	30.3	19.0	57000	96000	1.68	良好	良好	良好
11	MAI-5	PrOH	22.8	54.5	22.7	23.0	48.0	29.0	89000	139000	1.56	良好	良好	良好
12	MAI-5	EtOH	22.8	54.5	22.7	18.1	50.9	31.0	82000	132000	1.61	良好	良好	良好
13	MAI-5	EtOH	22.8	54.5	22.7	18.9	49.5	31.6	73000	119000	1.63	良好	良好	良好
14	MAI-4	EtOH	22.8	54.5	22.7	16.4	48.6	35.0	69000	128000	1.85	良好	良好	良好
15	MAI-3	EtOH	39.1	19.6	41.3	39.7	14.4	45.9	38400	72300	1.88	良好	良好	良好
16	MAI-5	EtOH	22.8	54.5	22.7	16.0	53.7	30.3	30000	94000	3.13	良好	良好	良好
17	MAI-5	EtOH	22.8	54.5	22.7	17.8	50.1	32.1	27000	103000	3.73	良好	良好	良好
18	MAI-8	PrOH	22.8	54.5	22.7	23.5	45.7	30.8	60000	100800	1.68	良好	良好	良好

MAI：アゾ基含有ポリシロキサン化合物
PrOH：1-プロパノール
IPA：2-プロパノール
EtOH：エタノール
MAA：メタクリル酸
BMA：メタクリル酸t-ブチル
DMS：ジメチルシロキサン
Ｍｎ：数平均分子量
Ｍｗ：重量平均分子量
１）：各溶液を透明性で評価した。
水：共重合体を2-ｱﾐﾉ-2-ﾒﾁﾙﾌﾟﾛﾊﾟﾉｰﾙで中和率100％とした溶液の２％水溶液
EtOH：２％ｴﾀﾉｰﾙ溶液
相溶性：共重合体を2-ｱﾐﾉ-2-ﾒﾁﾙﾌﾟﾛﾊﾟﾉｰﾙで中和率100％とした溶液の２％水／ｴﾀﾉｰﾙ(50w/w／50w/w)溶液

【００９６】
実施例１９～２２．
実施例１において、ＭＡＩ－２に代えてＭＡＩ－５を用い、また、ＢＭＡに代えて、それぞれ順に、メタクリル酸メチル（実施例１９）、メタクリル酸エチル（実施例２０）、メタクリル酸2-エチルヘキシル（実施例２１）、メタクリル酸ステアリル（実施例２２）とした以外は、実施例１と同様にして目的とするビニル－シリコーンブロック共重合体を得た。結果を表２に示す。
【００９７】
実施例２３．
実施例１において、ＭＡＡ及びＭＡＩ－２に代えて、アクリル酸及びＭＡＩ－５を用いた

以外は、実施例１と同様にして目的とするビニル－シリコーンブロック共重合体を得た。結果を表２に示す。

【００９８】

実施例２４～２９．

実施例１において、ＭＡＩ，エチレン性不飽和カルボン酸及びエチレン性不飽和カルボン酸エステルの種類及び使用量を代えて、実施例１と同様にして目的とするビニル－シリコーンブロック共重合体を得た。結果を表２に示す。

【００９９】

【表２】

表２．

実施例	使用MAI	反応溶媒	使用量(wt%)			構成率(wt%)			分子量			溶解性1)		
			MAI	①	②	DMS	①	②	Mn	Mw	Mw/Mn	水	EtOH	相溶性
19	MAI-5	EtOH	22.8	54.5	22.7	19.0	59.3	21.7	81000	132000	1.63	良好	良好	良好
20	MAI-5	EtOH	22.8	54.5	22.7	21.6	54.4	24.0	79000	130000	1.66	良好	良好	良好
21	MAI-5	EtOH	22.8	54.5	22.7	17.8	53.7	28.5	76000	137000	1.79	良好	良好	良好
22	MAI-5	EtOH	22.8	54.5	22.7	16.5	63.3	20.2	85000	162000	1.90	良好	良好	良好
23	MAI-5	EtOH	22.8	54.5	22.7	9.5	54.8	35.7	11000	44000	3.91	良好	良好	良好
24	MAI-5	EtOH	22.7	54.6	22.7	18.3	44.0	37.7	58000	99000	1.70	良好	良好	良好
25	MAI-5	EtOH	22.8	54.5	22.7	17.2	51.5	31.3	75000	124000	1.64	良好	良好	良好
26	MAI-5	EtOH	22.8	54.5	22.7	17.7	48.2	34.1	69000	114000	1.66	良好	良好	良好
27	MAI-7	EtOH	37.0	44.5	18.5	51.2	30.1	18.7	13500	47900	3.55	良好	良好	良好
28	MAI-7	EtOH	37.0	44.5	18.5	48.6	37.3	14.1	33200	60300	1.82	良好	良好	良好
29	MAI-7	EtOH	37.0	44.5	18.5	39.9	44.0	16.1	33000	62100	1.88	良好	良好	良好

MAI：アゾ基含有ポリシロキサン化合物
EtOH：エタノール
①：エチレン性不飽和カルボン酸
②：エチレン性不飽和カルボン酸エステル
実施例19の②：メタクリル酸メチル
実施例20の②：メタクリル酸エチル
実施例21の②：メタクリル酸2-エチルヘキシル
実施例22の②：メタクリル酸ステアリル
実施例23及び27の①：アクリル酸
実施例24の①：MAA／イタコン酸（使用量；27.3wt%／27.3wt%，構成率35.3wt%／8.7wt%）
実施例25の①：MAA／イタコン酸（使用量；49.0wt%／5.5wt%，構成率49.2wt%／2.3wt%）
実施例26の①：MAA／イタコン酸（使用量；40.9wt%／13.6wt%，構成率42.4wt%／5.8wt%）
実施例23,24,25,26及び27の②：BMA
実施例19,20,21,22,28及び29の①：MAA
実施例28の②：アクリル酸n-ブチル
実施例29の②：アクリル酸ステアリル
DMS：ジメチルシロキサン
Ｍｎ：数平均分子量
Ｍｗ：重量平均分子量
１）：各溶液を透明性で評価した。
水：共重合体を2-ｱﾐﾉ-2-ﾒﾁﾙﾌﾟﾛﾊﾟﾉｰﾙで中和率100％とした溶液の２％水溶液
EtOH：２％ｴﾀﾉｰﾙ溶液
相溶性：共重合体を2-ｱﾐﾉ-2-ﾒﾁﾙﾌﾟﾛﾊﾟﾉｰﾙで中和率100％とした溶液の２％水／ｴﾀﾉｰﾙ(50w/w／50w/w)溶液

【０１００】
実施例３０．
上記実施例で得られた各ブロック共重合体をエタノールに溶解して20%溶液とした後、2-アミノ-2-メチルプロパノールの水／エタノール（50w/w／50w/w）溶 液を加えてカルボン酸の中和率を70%とした。次に、得られた溶液に樹脂固形分が１％又は２％の溶液となるように精製水を加えて、本発明に係る頭髪化粧料用基剤の評価試料を調製した。
得られた試料と従来の頭髪化粧料用基剤についてのセット保持力、耐湿性及びフレーキン

グ評価試験の比較データを表３に示す。
また、本発明の頭髪化粧料用基剤を用いた処方について、各種評価試験によりその適性を調べた結果を表４及び表５に夫々示す。
尚、評価試料の配合成分組成及び評価方法は、夫々下記の通りである。
【０１０１】
＜処方例１＞ハードセットジェルローション

実施例１１で得られたブロック共重合体	2.0
エタノール	10.0
メチルパラベン	0.1
プロピレングリコール	1.0
2-アミノ-2-メチルプロパノール	0.7
モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン(20E.O.)	0.3
香料	0.1
精製水	残部
合計	100.0

【０１０２】
＜処方例２＞ソフトセットフォーム
(原液)

実施例１１で得られたブロック共重合体	1.0
エタノール	5.0
メチルパラベン	0.1
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	0.2
グリセリン	1.0
2-アミノ-2-メチルプロパノール	0.4
シリコーンエマルション	1.0
香料	0.1
精製水	残部
合計	100.0

(噴霧液)

原液	92.0
液化石油ガス	8.0
合計	100.0

【０１０３】

＜処方例３＞ハードセットジェル

実施例４で得られたブロック共重合体	2.0
エタノール	10.0
メチルパラベン	0.1
カルボキシビニルポリマー	0.4
2-アミノ-2-メチルプロパノール	1.0
モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン(20E.O.)	0.2
香料	0.1
エデト酸４ナトリウム	0.02
精製水	残部
合計	100.0

【０１０４】

＜処方例４＞ソフトセットフォーム

実施例８で得られたブロック共重合体	1.0
エタノール	5.0
メチルパラベン	0.1
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	0.3
POE変性シロキサン	0.1
2-アミノ-2-メチルプロパノール	0.27
香料	0.1
ジブチルヒドロキシトルエン	0.01
精製水	残部
合計	100.0

【０１０５】

＜処方例５＞ハードセットフォーム

(原液)	
実施例９で得られたブロック共重合体	2.0
エタノール	10.0
メチルパラベン	0.1
2-アミノ-2-メチルプロパノール	0.46
POE(50)硬化ヒマシ油	0.3
香料	0.1
精製水	残部
合計	100.0
(噴霧液)	
原液	92.0
液化石油ガス	8.0
合計	100.0

【０１０６】

＜処方例６＞ハードセットフォーム

(原液)	
実施例１で得られたブロック共重合体	2.0
エタノール	10.0
メチルパラベン	0.1
2-アミノ-2-メチルプロパノール	0.4
POE(50)硬化ヒマシ油	0.3
香料	0.1
精製水	残部
合計	100.0
(噴霧液)	
原液	92.0
液化石油ガス	8.0
合計	100.0

【０１０７】

＜処方例７＞ハードセットローション

実施例１４で得られたブロック共重合体	2.0
エタノール	10.0
メチルパラベン	0.1
1,3-ブチレングリコール	1.0
2-アミノ-2-メチルプロパノール	0.3
モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン(20E.O.)	0.3
プロピレングリコール	1.0
香料	0.1
精製水	残部
合計	100.0

【０１０８】

＜処方例８＞洗い流さないトリートメント

実施例１５で得られたブロック共重合体	2.0
エタノール	15.0
メチルパラベン	0.1
グリセリン	5.0
シリコーンエマルション	2.0
2-アミノ-2-メチルプロパノール	0.33
POE(50)硬化ヒマシ油	0.3
香料	0.1
精製水	残部
合計	100.0

【０１０９】

＜処方例９＞トリートメント

実施例１５で得られたブロック共重合体	10.0
メチルポリシロキサン	5.0
セタノール	3.0
モノステアリン酸グリセリル	1.0
メチルパラベン	0.2
プロピルパラベン	0.1
グリセリン	5.0
モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン(20E.O.)	1.0
2-アミノ-2-メチルプロパノール	0.33
精製水	残部
合計	100.0

尚、従来の頭髪化粧料用基剤については、樹脂固形分が１％又は２％となる水／エタノール（10w/w／90w/w）溶液を夫々調製し、評価試験を行った。

【０１１０】

［評価試験方法］

１．セット保持力試験

処方例１～７で得た試料を、処方例１，３，４及び７については２倍に、処方例２，５及び６については原液を３倍に原液夫々水で希釈し、毛束に塗布した。塗布した毛束について純曲げ試験機により１回目及び10回目の曲げ剛性を測定し、その比を算出し、得られた値を以下の基準に基づいて評価した。

評価基準

○・・・＞70％

△・・・50～70％

×・・・＜50％

【０１１１】

２．耐湿性試験

各試料（処方例２，５及び６については原液）を１mlとり、約２ｇ、30cmの毛束に塗布し、１cmのガラス管に巻き、乾燥させた。乾燥後、ガラス管を外して長さを測定した(L_0)。次に、この毛束を35℃、80ＲＨ％の恒温恒湿下に２時間置いた後、カールの伸びを測定した(L_2)。測定した値を下記式に代入してカールリテンション値を求め、得られた値を以下の基準に基づいて評価した。

カールリテンション値（％）＝（30－L_2）／（30－L_0）× 100

評価基準

○・・・＞80％

△・・・60～80％

×・・・＜60％

【０１１２】

３．フレーキング試験

各試料を毛束に塗布或いは噴霧し、完全に乾燥させた後、櫛を通してフレーキングの状態を観察した。評価基準は以下の通りである。

評価基準

○・・・フレーキングはみられない。

△・・・若干のフレーキングがみられる。
×・・・フレーキングが多くみられる。
【０１１３】
４．官能評価試験
各試料溶液及び処方例８で得た試料を夫々約２ｇ、30cmの毛束に塗布或いは噴霧して乾燥させた。次にこの毛束を、専門パネラー５人で５段階評価（ａ:表面の滑らかさ、ｂ:つや、ｃ:ごわつき、ｄ:べたつき）し、そのスコアーの平均値を求めた（小数点以下、四捨五入）。評価基準は以下の通りである。
評価基準
４－ａ．表面の滑らかさ
評価５・・・非常に滑らかである
評価４・・・滑らかである
評価３・・・普通
評価２・・・ざらつく
評価１・・・非常にざらつく
４－ｂ．つや
評価５・・・非常につやがある
評価４・・・つやがある
評価３・・・普通
評価２・・・つやがない
評価１・・・甚だしくつやがない
４－ｃ．ごわつき
評価５・・・全くごわつきを感じない
評価４・・・ごわつきを殆ど感じない
評価３・・・少しごわつきを感じるが、気にならない
評価２・・・ごわつきを感じ、気になる
評価１・・・非常にごわつきを感じる
４－ｄ．べたつき
評価５・・・全くべたつきを感じない
評価４・・・べたつきを殆ど感じない
評価３・・・少しべたつきを感じるが、気にならない
評価２・・・べたつきを感じ、気になる
評価１・・・非常にべたつきを感じる
【０１１４】
５．トリートメント評価試験
40℃の湯に浸した長さ30cm、重さ約２ｇの毛束に、1.0wt%ラウリル硫酸ナトリウム水溶液 １mlを塗布し、シャンプーした後、40℃の湯で３分間すすいだ。
（１）得られた毛束に処方例９で得た試料溶液を１ｇ塗布し、髪への塗布のしやすさを評価した。（２）次に、この毛束を40℃の湯で30秒間すすぎ、すすぎ時の髪のすべりを評価した。（３）更に、この毛束を乾燥させた後、つや及びなめらかさを評価した。これら評価を夫々専門パネラー５人で５段階評価（ａ:表面の滑らかさ、ｂ:つや、ｃ:ごわつき、ｄ:べたつき）し、そのスコアーの平均値を求めた（小数点以下、四捨五入）。評価基準は以下の通りである。
評価基準
５－（１）．髪への塗布のしやすさ
評価５・・・非常に塗布しやすい
評価４・・・塗布しやすい
評価３・・・普通
評価２・・・塗布しにくい
評価１・・・非常に塗布しにくい

５－（２）．すすぎ時の髪のすべり
評価５・・・非常にすべりが良い
評価４・・・すべりが良い
評価３・・・普通
評価２・・・すべりが悪い
評価１・・・甚だしくすべりが悪い
５－（３）－１．乾燥後のつや
評価５・・・非常につやがある
評価４・・・つやがある
評価３・・・普通
評価２・・・つやがない
評価１・・・甚だしくつやがない
５－（３）－２．乾燥後の滑らかさ
評価５・・・非常に滑らかである
評価４・・・滑らかである
評価３・・・普通
評価２・・・ざらつく
評価１・・・非常にざらつく
【０１１５】
【表３】

表３．機能評価試験比較表

	頭髪化粧料用基剤 実施例No. （中和率）	一般物性		
		セット保持力	耐湿性	フレーキング
本発明化粧料頭髪用基剤	実施例11（70％）	○	○	○
	実施例４（70％）	○	○	○
	実施例８（70％）	△	○	○
	実施例９（70％）	○	○	○
従来の頭髪化粧料用基剤	アニオンA	△	○	△
	アニオンB	△	○	△
	アニオンC	△	○	△
	カチオンA	△	△	○
	カチオンB	△	○	△
	両性A	△	△	○
	両性B	△	○	△
	ノニオンA	△	△	×
	ノニオンB	△	×	△

【０１１６】
【表４】

表４．評価試験

処方例	ﾌﾞﾛｯｸ共重合体実施例No.	一般物性			官能評価			
		セット保持力	耐湿性	フレーキング	滑らかさ	つや	ごわつき	べたつき
1	実施例11	○	○	○	4	5	4	5
2	実施例11	○	△	○	5	5	5	5
3	実施例４	○	○	○	4	5	4	5
4	実施例８	△	△	○	5	5	5	5
5	実施例９	○	○	○	4	5	4	5
6	実施例１	○	○	○	4	5	4	5
7	実施例14	○	○	○	4	5	4	5
8	実施例15	－	－	－	5	5	5	5

【０１１７】
【表５】

表５．トリートメント試験

処方例	ブロック共重合体実施例No.	官能評価			
		塗布のしやすさ	すすぎ時のすべり	乾燥後のつや	乾燥後の滑らかさ
9	15	4	5	5	5

【０１１８】
以上の結果から、本発明の頭髪化粧料用基剤は、毛髪に使用した際につやがあり、手触り及び櫛通りも滑らかであり、また、ごわつき及びべたつきがなく、従来の頭髪化粧料用基剤に比べ耐湿性、セット保持力及びフレーキングにおいて明らかに有用であることがわかる。

【０１１９】
【発明の効果】
本発明の頭髪化粧料用基剤は、従来の頭髪化粧料用基剤に比べ耐湿性、セット保持力及び弾力性に優れ、フレーキングを生じず、また、毛髪に使用した際の仕上がり具合が自然で、しなやか、且つ手触りが滑らかであり、櫛通りも滑らかである等の作用効果を奏するものなので、これまでにない効果的な頭髪化粧料用基剤として大いに期待できるものである。

フロントページの続き

(72)発明者　中津瀬　忠典
埼玉県川越市大字的場１６３３　和光純薬工業株式会社東京研究所内

審査官　中島　庸子

(56)参考文献　特開平０５－２６２８２０（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－３７２６７５（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９５／０００１０８（WO，Ａ１）
特開平０８－００３２５４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
A61K 7/11
C08F293/00
C08G 77/42
C08G 77/452